SERIE : B
N° D'ORDRE : 138
N° DE SERIE : 80

THESE

PRESENTEE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES
U.E.R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-JACQUES QUEMENER

ETUDE, SUR LES COURBES DE SECTION EFFICACE D'IONISATION DES GAZ RARES, DE PHENOMENES D'EXCITATION PRODUITS PAR IMPACT D'ELECTRONS LENTS.

Soutenue le 22 juillet devant la Commission d'Examen

MM. VACHER, ... PRESIDENT

MARMET,
CARETTE,
GUIDINI,
PERESSE,
} EXAMINATEURS

1971

SERIE : B
N° D'ORDRE : 138
N° DE SERIE : 80

THESE

PRESENTEE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES
U.E.R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-JACQUES QUEMENER

ETUDE, SUR LES COURBES DE SECTION EFFICACE D'IONISATION DES GAZ RARES, DE PHENOMENES D'EXCITATION PRODUITS PAR IMPACT D'ELECTRONS LENTS.

Soutenue le 22 juillet devant la Commission d'Examen

MM. VACHER, ... PRESIDENT

MARMET,
CARETTE,
GUIDINI,
PERESSE,
} EXAMINATEURS

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.

Professeurs Honoraires

M. ANTOINE L.
M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552711_0010

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIER R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
M. MAGNE F.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Conseiller Administratif des Services Universitaires

M. R. BOURDIGUEL

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique Atomique et Moléculaire de l'Université Laval, sous la direction du professeur P . MARMET . Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié de sa très grande expérience, des ressources de son esprit inventif et de ses grandes qualités humaines . Qu'il soit assuré de ma reconnaissance .

Monsieur le professeur VACHER m'a fait l'honneur d'assumer les fonctions de président du jury . Depuis de longues années, il a accordé son concours et son soutien moral à tous mes travaux de recherche . Je veux lui dire ici toute ma gratitude .

Je veux également adresser mes remerciements à Monsieur le professeur CARETTE, avec qui j'ai eu de fructueuses discussions, à Monsieur le professeur PERESSE, qui fut le premier à m'initier aux collisions, et à Monsieur le professeur GUIDINI qui m'a fait l'honneur d'accepter les fonctions d'examinateur .

Enfin, je voudrais insister sur le fait qu'un travail comme celui présenté ici est toujours le fruit d'un travail d'équipe . J'ai bénéficié du concours efficace des étudiants qui m'étaient associés ainsi que de celui des membres du personnel technique . Je tiens en particulier

à remercier mon camarade E . BOLDUC pour l'aide qu'il m'a apportée et je veux aussi dire à JP. LANGLOIS combien j'ai apprécié les qualités de son travail .

SOMMAIRE

I - GENERALITES . . . . . .

Les différents processus d'ionisation . . .

1.1.2 Les processus de résonance . . . . .

1.1.2.2 La formation résonante d'une néantite . . . . . .

Les différentes techniques d'étude des phénomènes d'excitation par impact dans les gaz

1.2.1 La spectroscopie d'absorption dans l'ultra violet lointain . . . . . .

1.2.2 Les méthodes mixtes . . . . . .

1.2.3 L'impact électronique . . . . . .

II - DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL II

2.1 Considérations générales II

Le système à vide II

La source d'ions II

2.3.1 Le faisceau de gaz II

II

2.3.2.1 Principe du sélecteur cylindrique II.23

2.3.2.2 Difficultés expérimentales . . II.26

2.3.2.3 Réalisation mécanique du sélecteur II.28

2.3.3 Les lentilles II.32

2.3.4 La chambre de collision II.35

2.3.5 Trajectoire des ions dans la chambre de collision II.37

2.3.6 Montage électrique de la source d'ions II.40

2.4 Le filtre de masse II.44

2.4.1 Principe du spectromètre quadrupolaire II.44

2.4.2 Propriétés du quadrupôle utilisé II.48

2.5 La chaîne de comptage II.51

2.5.1 Le multiplicateur d'électrons . . . II.52

2.5.2 Le préamplificateur II.52

2.5.3 Amplificateur et discriminateur . . . II.53

2.5.4 L'analyseur multicanaux II.53

III- CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES III.1

3.1 Procédure expérimentale III.1

3.2 Sensibilité et fiabilité de l'appareil III.4

3.2.1 Les dérives lentes de caractère aléatoire ou systématique III.5

3.2.2 Les variations rapides et aléatoires III.5

3.2.3 Les variations systématiques liées au balayage III.6

3,3 Mesure de la distribution efficace III,8

3,4 Calibration en énergie des courbes expérimentales III,9

IV - RESULTATS : Etude de He, Ne, Ar, Kr, Xe . . . IV 1

4,1 Etude de l'hélium . . . . . IV 3

4,1,1 Les résonances d'ions négatifs . . . . . IV 5

4,1,2 Excitation d'états neutres autoionisants . IV 11

4,2 Etude du néon . . . . . IV 19

4,2,1 Les résonances d'ions négatifs . . . . . IV 21

4,2,2 Excitation d'états neutres autoionisants IV 31

4,2,2,1 Excitation d'un électron interne IV 31

4,2,2,2 Excitation de deux électrons extérieurs . . . . . IV 39

4,3 Etude de l'argon . . . . . IV 53

4,3,1 Excitation d'un électron interne . . . IV 53

4,3,2 Excitation de deux électrons extérieurs . IV 56

4,4 Etude du krypton . . . . . IV 61

4,4,1 Excitation d'un électron interne . . . . IV 61

4,4,2 Excitation de deux électrons extérieurs . . IV 63

4,5 Etude du Xénon . . . . . IV 69

4,5,1 Excitation d'un électron interne . . . . IV 69

4,5,2 Excitation de deux électrons extérieurs IV 62

CONCLUSION

ANNEXES

1. Circuit d'alimentation du sélecteur et de la source

2. Electronique d'alimentation du quadrupôle

3. Multiplicateur d'électrons et préamplificateur

4. Générateur de rampe

5. Programmes A.P.L.

6. Courbes au seuil du krypton et du xénon

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à l'étude de phénomènesd'excitation produits lors de l'impact d'électrons lents sur des atomes d'Hélium, de Néon, d'Argon, de Krypton et de Xénon .

Depuis la mise au point des sources d'électrons lents monocinétiques, les méthodes d'étude de ces phénomènes liés à l'impact électronique se sont diversifiées . Après avoir résumé la nature des différents processus consécutifs à cet impact, on rappellera les caractéristiques des principales techniques expérimentales mises en oeuvre pour l'étude de ces processus .

La méthode que nous avons utilisée consiste en la mesure du courant d'ions créés et en la détection, sur ce courant, de structures de faible amplitude qui traduisent les divers phénomènes d'excitation mis en jeu . Il s'agit là d'une méthode classique . Cependant, chaque étape de la mise en oeuvre de cette technique a fait l'objet d'une étude approfondie et diverses solutions originales ont été apportées . Citons par exemple la détermination d'une chambre de collisions dont la géométrie permet une excellente collection des ions créés, la réalisation d'un spectromètre quadrupolaire de grandes dimensions possédant des électrodes hyperboliques, la technique de calibration en énergie des spectres enre-

enregistrés et la détermination de la distribution efficace . De plus, les procédés technologiques les plus avancés ont été constamment utilisés Nous avons ainsi abouti à la constitution d'un appareil de grande envergure, à la réalisation complexe .

Les performances de cet appareil sont en partie liées à son mode de fonctionnement . Ces performances sont excellentes . Grace à un rapport signal sur bruit qui atteint 50000, nous avons pu mettre en évidence un grand nombre de structures dont l'amplitude est toujours inférieur à 1% de l'amplitude du courant d'ions total . Ces structures sont détectées pour la première fois sur les courbes d'efficacité d'ionisation des gaz rares .

L'excitation de l'Hélium a été étudiée entre 56 et 65 eV dans une région d'énergie où interviennent des processus de double excitation . Dans le cas des autres gaz, de structures électroniques du type ns^2np^6, on s'est attaché à la mise en évidence des phénomènes d'excitation simple ($nsnp^6ml$) ou double ($ns^2np^4nln'l'$) . Dans tous les cas, les mesures ont conduit à des spectres détaillés dont nous avons procédé à l'analyse .

Une comparaison de nos résultats avec les autres travaux d'impact électronique dûs à d'autres techniques, travaux souvent très récents, permet de constater la grande efficacité de l'appareillage réalisé . A des titres divers (obtention de profils naturels associés à des résonances (profils de FANO) , calcul des paramètres caractéristiques de ces profils, mise en évidence de niveaux résonnants ou autoionisants rapportés pour la première fois) nous pensons que ce travail présente de nombreuses caractéristiques originales .

Chapitre I

GENERALITES

1.1 Les différents processus d'ionisation

Lorsque l'on bombarde des atomes de gaz neutre par des électrons de faible énergie (quelques dizaines d'eV), on rencontre différents types de réaction qui conduisent à l'ionisation. L'examen de ces processus sera ici restreint au cas des gaz rares qui constituent l'objet de ce travail.

1.1.1 L'ionisation directe

L'électron incident apporte à l'atome neutre, dans son état fondamental, une perturbation suffisante pour l'ioniser. Les électrons incidents ne restent alors qu'un temps très court de l'ordre de 10^{-16} seconde au voisinage immédiat de la cible et diverses ondes partielles, associées à ces électrons, contribuent à l'ionisation. Ce processus d'ionisation directe par impact électronique est illustré dans les courbes d'ionisation au voisinage du seuil. Dans le cas des gaz rares (excepté He), l'atome peut être ionisé dans les états $^2P_{3/2}$ (L et S parallèles) et $^2P_{1/2}$ (L et S antiparallèles), dont la distance en énergie passe de 90 meV dans le cas du néon à 1.33 eV dans le cas du xénon.

Suivant le modèle de l'ionisation directe, la contribution, dans la formation des ions, due à l'état $^2P_{1/2}$ vient s'ajouter à la contribution due à l'état $^2P_{3/2}$, lorsque l'énergie du faisceau incident devient suffisante.

Si ce processus était seul présent, on pourrait s'attendre à une courbe d'ionisation présentant une rupture de profil à l'amorce de la contribution due à l'état $^2P_{1/2}$.

Cependant, d'autres processus, que nous allons considérer plus loin, peuvent se présenter et masquer partiellement ou complètement cette discontinuité. D'où l'intérêt de l'étude des lois de seuil.

Longtemps controversés sur le plan théorique (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) les phénomènes de seuil ont fait l'objet d'une remise en cause expérimentale à la suite de récents travaux (8, 9, 10, 11) notamment ceux de Marchand, Paquet et Marmet (12, 13) dans l'hélium et l'argon.

1.1.2 Les processus de résonance

1.1.2.1 L'autoionisation

L'atome cible est placé dans un état d'excitation, simple ou multiple, d'énergie supérieure à l'énergie du seuil d'ionisation. Comme dans le cas de l'ionisation directe, l'électron incident ne reste qu'un temps de l'ordre de 10^{-16} seconde au voisinage immédiat de la cible, mais l'excitation de l'atome subsiste durant un temps plus long. Mise à part la désexcitation par collisions, la désexcitation de l'atome neutre va s'effectuer ensuite, soit par processus radiatif, soit par émission électronique, soit simultanément suivant les deux processus dans des proportions variables.

$$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$$

$$A^* \rightarrow A^+ + e^-$$

$$\longrightarrow A^{*\prime} + h\nu$$

$$\longrightarrow A + h\nu'$$

On peut considérer trois types d'excitations électroniques conduisant à l'autoionisation.

a. Excitation d'un électron externe

C'est ce type d'excitation qui intervient dans les gaz rares entre les niveaux $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$. D'abord étudiés par impact de photons (14, 15, 16, 17), ces états excités ont également fait l'objet d'études par impact d'électrons, surtout en ce qui concerne le krypton et le xénon où la distance séparant les états $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ est de l'ordre du volt (18, 19, 20, 21, 22).

b. Excitation d'un électron interne

Dans les gaz rares, c'est par exemple l'excitation d'un électron s conduisant à des niveaux de Rydberg, qui a fait l'objet d'études par impact électronique (23, 24, 25) et par impact de photons (26, 27)

$$ns^2 np^6 \rightarrow ns\,np^6\,ms$$

(n = 3, 4, 5 m>n) .

L'excitation d'électrons de couches plus profondes a également été mise en évidence par impact de photons. Par exemple dans le cas du krypton (28) :

$$3d^{10}\,4s^2\,4p^6\ {}^1S_0 \rightarrow 3d^9\,4s^2\,4p^6\,(^2D_{3/2,5/2})\,np\ {}^1P_1^o \quad .$$

c. Excitation simultanée de deux électrons

Par états de double excitation, on entend les états correspondant au transfert de deux électrons de la couche de valence sur les couches extérieures. Au sens large du terme, on appellera également double excita-

tion le transfert d'un électron sur une couche extérieure lorsque ce transfert est accompagné d'une excitation des couches constituant l'état fondamental.

Ainsi le spectre d'absorption ultra-violet du krypton présente des raies de résonances dues à l'excitation des électrons 4 p :

$$4s^2 4p^6\ {}^1S_o \rightarrow 4s^2 4p^4 5s\,np\ {}^1P^o_1 ,$$

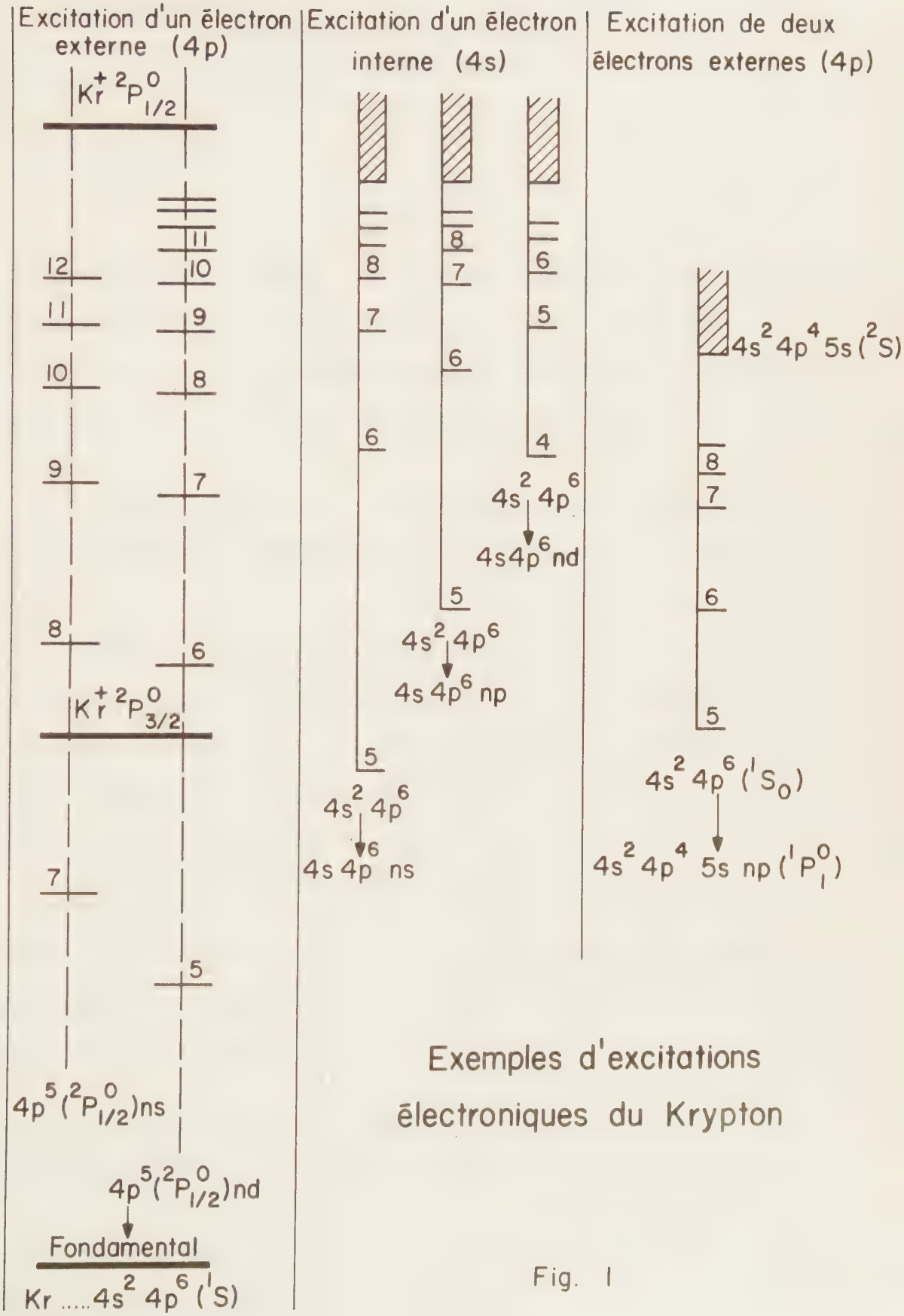
ou encore à l'excitation d'un électron d interne et d'un électron p externe (29).

Par impact d'électrons ou d'ions, différents états de double excitation ont également été mis en évidence dans les gaz rares (24, 25, 30, 45).

Le schéma suivant (Fig. 1) illustre dans le cas du krypton les différents processus d'excitation conduisant à l'autoionisation. Nous n'y avons évidemment porté que quelques exemples d'excitation étant donnée la complexité croissante de ces processus avec la masse du gaz étudié.

I.1.2.2 La formation résonante d'ions négatifs

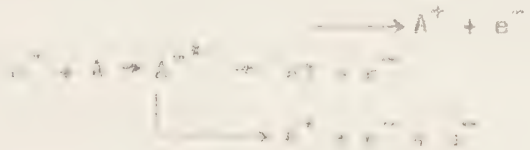
Il arrive que l'électron incident soit emprisonné dans le champ de potentiel de l'atome cible, durant un temps qui dépasse largement le temps de simple traversée d'un tel champ (10^{-16} sec). Il se forme alors un ion négatif, dont la durée de vie est suffisante pour que l'ion formé soit dans un état bien défini c'est-à-dire possède des nombres quantiques bien définis. Aussi essentiellement une seule onde partielle associée à l'électron incident, contribuera-t-elle au phénomène.



Exemples d'excitations électroniques du Krypton

Fig. 1

L'autoionisation de cet ion négatif peut conduire à des états neutres excités ou à la formation d'ions positifs.



Longtemps peu connues, ces formations résonantes d'ions négatifs constituent un processus important dans les phénomènes d'excitation et d'ionisation des gaz. Ces phénomènes résonants ont surtout été étudiés au-dessous du seuil d'ionisation et ceci à une époque récente.

La première observation expérimentale d'un ion négatif au-dessous du seuil d'ionisation de l'hélium a été en effet rapportée par Schulz en 1963. (46)

L'existence d'un tel état avait précédemment été postulée théoriquement par Beranger et Gerjuoy en 1957 (47). En 1960, Stevenson (48) avançait déjà l'hypothèse que, lors du bombardement de molécules H_2 par des électrons de faible énergie (15, 100 eV), il pouvait se former des complexes intermédiaires H_2^- conduisant ensuite à l'ion H_2^+.

Par la suite la création d'ions négatifs près des seuils d'ionisation a fait l'objet d'études, tant dans le cas des gaz rares que dans le cas des molécules simples (H_2, N_2) (49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62).

On s'accorde aujourd'hui à penser que de tels phénomènes n'ont rien d'exceptionnel, mais présentent au contraire un caractère général.

A une énergie plus élevée située dans le continuum d'ionisation, la quasi totalité des travaux effectués dans ce domaine sur les gaz rares concerne l'hélium (25, 31, 36, 39, 40, 41, 43). Cependant un récent travail de Grissom, Compton et Garrett (63) traite de ces phénomènes dans le néon.

I .2 Les différentes techniques d'étude des phénomènes d'excitation par impact dans les gaz

Il existe deux façons d'exciter les atomes de gaz par impact :

- Excitation par impact de photons
- Excitation par impact d'électrons (ou d'ions)

A partir de ces deux procédés, les techniques se diversifient, chacune permettant d'étudier un ou plusieurs aspects du problème. La connaissance de l'ensemble des travaux résultant de l'emploi des différentes techniques est souvent indispensable à une compréhension des mécanismes mis en jeu :

I .2.1 La spectroscopie d'absorption dans l'ultra-violet lointain

Cette technique a été utilisée par différents auteurs (14, 16, 17, 26, 93); cependant le travail le plus complet sur les gaz rares semble être celui effectué par Madden, Codling et Edmer (28, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102). Ces auteurs utilisent le rayonnement fourni par le synchrotron de 180 MeV du "National Bureau of Standards" de Washington. Ce rayonnement se présente comme un continuum, s'étendant

de 75 Å à plusieurs milliers d'Å, avec un maximum relativement aigu vers 340 Å. Par l'intermédiaire d'un filtre, la portion du continuum appropriée au domaine étudié est conservée. La rotation d'un réseau dispersif permet d'obtenir une variation continue de la longueur d'onde d'excitation.

Cette méthode présente le caractère de grande précision propre à la plupart des observations optiques. Elle se voit limitée par différents facteurs :

- Accès aux seuls états permis par les règles de transition optique.
- Difficulté d'obtenir un faisceau de photons dans l'ultraviolet lointain (la disposition d'un synchrotron étant l'exception).
- Absence des ions négatifs.

1.2.2 Les méthodes mixtes

1.2.2.1 Impact de photons et détection des ions ou des électrons

a. Détection des ions

Cette méthode a été utilisée par Metzger et Cook (15) (parallèlement à la méthode de photo-absorption) pour l'étude des états autoionisants situés entre les niveaux $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ au seuil d'ionisation des gaz rares (Ar, Kr, Xe). La même méthode a été utilisée par Weissler, Samson, Ogawa et Cook (103).

b. Détection des électrons

Cette méthode a été mise en application par McDowell et divers auteurs (104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111).

La précision de la méthode dépend de l'intensité du courant de photo-électrons recueilli et de la résolution obtenue lors de l'analyse.

Trinh-Hieu-Duc et Marmet (112) ont apporté un perfectionnement important en analysant les photo-électrons avec un analyseur compensé inspiré du monocinétron tel que récemment suggéré par Marmet (127), ce qui permet, pour une même résolution, de multiplier par 100 le courant de photo-électrons.

1.2.2.2 Excitation par électrons et détection de photons

Après excitation du gaz cible par un faisceau électronique monocinétique, les différents processus radiatifs de désexcitation permettent la mise en évidence du phénomène d'excitation.

Kauppila, Ott et Fite (113, 114) ont ainsi étudié l'excitation de l'hydrogène atomique et moléculaire. Dans l'hélium, Heideman, Smit et Huijnen (38) observent des phénomènes de double excitation électronique.

1.2.3 L'impact électronique

Après l'introduction de la méthode RPD et surtout depuis la mise au point des sélecteurs d'électrons, différentes méthodes d'études par impact électronique ont été développées.

1.2.3.1 Méthode des électrons piégés

Mise au point par Schulz (115), cette méthode consiste à piéger puis à recueillir les électrons collisionnels qui ont perdu pratiquement toute leur énergie.

Les électrons ayant franchi l'entrée d'une chambre grillagée se trouvent immédiatement accélérés par l'existence d'un potentiel de pénétration (W), dû à une électrode cylindrique entourant la chambre.

Par collisions, des électrons peuvent perdre pratiquement toute leur énergie et l'énergie ε qui est la leur après cette collision est insuffisante pour qu'ils franchissent la barrière de potentiel W qui apparaît immédiatement avant la sortie de la chambre.

Ces électrons sont alors collectés par l'électrode cylindrique à l'origine du potentiel de pénétration et la présence d'une modification du fond d'électrons collectés est caractéristique de l'excitation d'un état déterminé.

Cette méthode est utilisée par Grissom, Compton et Garrett (31, 63) dans leurs études sur l'hélium et le néon.

1.2.3.2 Analyse en énergie des électrons collisionnels

Les électrons collisionnels sont analysés en énergie par des spectromètres identiques aux sélecteurs fournissant le faisceau électronique. De telles mesures peuvent se faire par transmission ou par analyse des électrons diffusés à différents angles relativement à leur direction initiale. On étudie ainsi les phénomènes de collisions élastiques et inélastiques.

Cette méthode est utilisée par de nombreux auteurs (42, 43, 116, 117, 118, 119).

1.2.3.3 Analyse des électrons réémis

De telles études ont été effectuées par Melhorn et Rudd (120, 121). Les projectiles sont des électrons de quelques keV ou des ions de quelques dizaines de keV.

Les atomes excités par bombardement peuvent se désexciter en émettant des électrons qui sont analysés en énergie à divers angles.

1.2.3.4 Capture des électrons collisionnels par des molécules de SF_6

Cette technique a été développée notamment par Curran (122) et utilisée par plusieurs auteurs dont Brion (23, 123, 124). Elle consiste à capturer les électrons collisionnels ayant perdu toute leur énergie après l'impact par des molécules de SF_6 introduites sous une pression dix fois supérieure à celle du gaz étudié (10^{-4} Torr). Les ions SF_6^- ainsi créés sont ensuite analysés et comptés.

1.2.3.5 Etude des courbes de section efficace d'ionisation

La méthode consiste à collecter les ions créés par bombardement électronique. La variation du nombre d'ions collectés en fonction de l'énergie des électrons projectiles constitue la courbe d'efficacité d'ionisation.

Cette méthode a été appliquée à l'étude des gaz rares (12,22), des molécules simples et des ions fragments (125, 126). Elle semble cependant avoir fait l'objet au cours des dernières années d'un certain désintérêt. On peut penser que les importantes difficultés expérimentales rencontrées dans la mise en oeuvre de cette technique sont à l'origine de ce désintérêt.

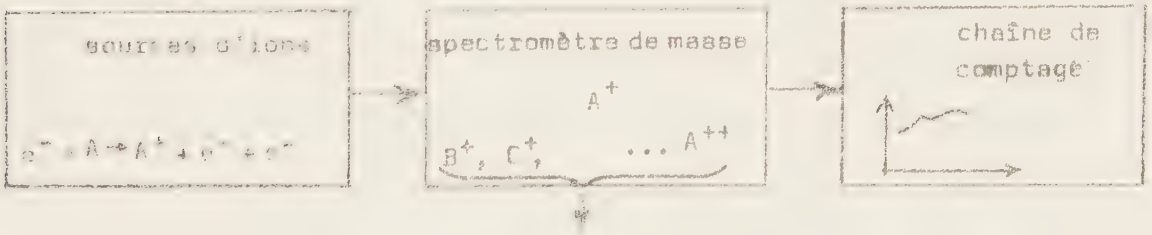
C'est pourtant cette technique qui est utilisée ici. On verra que le dépassement des difficultés d'ordre expérimental conduit à des résultats qui témoignent de la finesse de la méthode, et la place d'emblée parmi les procédés les plus pénétrants dans l'étude de l'excitation des gaz par collisions électroniques.

Chapitre II

DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

2.1 Considérations générales

Le schéma de principe d'un appareil permettant d'étudier les phénomènes d'ionisation dans les gaz est simple. Dans la "source d'ions" les atomes neutres du gaz étudié sont bombardés par un faisceau d'électrons monocinétiques, ce qui a pour effet d'ioniser certains atomes. A la sortie de la source, les ions créés sont analysés par un spectromètre de masse. Enfin, à l'extrémité du spectromètre, une chaîne de comptage permet l'enregistrement de la courbe d'ionisation, c'est-à-dire de la variation du nombre d'ions créés en fonction de l'énergie des électrons du faisceau incident.



Dans la pratique cependant, les choses se compliquent rapidement et un grand nombre de problèmes technologiques doit être résolu. De la façon dont ces problèmes sont résolus, dépend souvent le succès de l'entreprise. C'est pourquoi avant d'entrer dans une description détaillée, il est utile de résumer les conditions que doit remplir le montage expérimental.

Les phénomènes étudiés ici se situent entre les seuils de simple et double ionisation. Les divers états des atomes (atomes neutres excités, ou ions négatifs) vont nous être perceptibles seulement dans la mesure où l'excitation, puis la désexcitation (radiative ou non radiative) vont entraîner, pour une énergie donnée des électrons incidents, une modification de la courbe d'ionisation. Or l'amplitude de tels phénomènes est petite relativement au nombre d'ions associés au continuum d'ionisation adjacent aux états discrets étudiés. Le rapport du signal relatif à un état discret au signal relatif au continuum peut varier par exemple de 1% à 0,01 %. Comme toute expérience est inséparable du bruit et qu'au minimum ce bruit peut être ici estimé à $\pm\sqrt{N}$ (lorsque N est le nombre total d'ions collectés lors d'une mesure ponctuelle), il est facile de voir ce que cela implique. Si l'amplitude du signal discret est par exemple de l'ordre de 0,1% du continuum, chaque point expérimental de la courbe d'ionisation devra correspondre à la collection de N ions, tel que $N\,10^{-3} = 2\sqrt{N}$, pour que le signal soit égal au bruit. Ici on obtient $N = 4.10^{6}$ ions. Pour obtenir un rapport signal sur bruit de 10, il faudra compter cent fois plus, et le nombre d'ions à collecter par point expérimental passe ainsi à 400 millions.

D'où l'une des caractéristiques essentielles demandées à l'appareil :

- Disposer d'une possibilité d'ionisation aussi importante que possible

Ce qui signifie qu'il faudra pouvoir bombarder une importante densité d'atomes (sans toutefois créer des effets de pression) par un

courant d'électrons dont l'intensité ne se verra limitée que par la nécessité de conserver au faisceau un caractère sensiblement monocinétique.

- être capable de détecter le courant d'ions ainsi créés, en conservant à chaque ion son caractère individuel

Il faudra donc disposer d'une chaîne de comptage de très hautes performances, susceptible de compter des impulsions successives brèves et rapprochées.

Par "chaîne de comptage" nous entendons ici, la suite des éléments nécessaires à la détection, l'amplification et l'utilisation de l'information.

La seconde caractéristique attendue de l'appareil est liée à ce qui vient d'être dit concernant la petitesse relative des signaux et le grand nombre de comptes devant être totalisé.

Quelles que soient les performances de l'appareil, densité du gaz, courant électronique et vitesse de comptage auront évidemment des limites. Le seul paramètre sur lequel on puisse alors jouer pour étudier des signaux très faibles est le temps. Ainsi l'étude d'un phénomène particulier peut demander plusieurs jours de comptage successifs, d'où l'importance d'une extrême stabilité de l'appareil dans ses différents éléments.

Le problème le plus critique est alors posé par la source.

Dans un vide moyen de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-5} Torr, et sans précautions particulières, il est courant de voir apparaître, après

plusieurs heures de fonctionnement des dépôts irisés aux endroits soumis à un bombardement électronique. L'existence de ces dépôts, liés principalement à la polymérisation, par les électrons du faisceau, de films organiques présents sur les surfaces métalliques, peut entraîner un changement important des potentiels de surface (parfois plusieurs eV).

Rapportée par différents auteurs (64, 65, 66), ces phénomènes ont récemment fait l'objet d'une étude approfondie (67, 68, 69).

L'apparition et l'accroissement de ces charges de surface vont se traduire par une contamination de la source d'électrons, avec pour conséquence une diminution progressive du courant d'électrons, que seul un nettoyage approprié de la source permettra de ramener à sa valeur nominale. Ceci constitue, évidemment, une servitude difficilement supportable.

De plus cette diminution du courant d'électrons, peut s'accompagner de dérives lentes des potentiels, ce qui a pour effet de masquer partiellement les structures étudiées et aussi de rendre difficile une détermination précise de la position en énergie de ces structures.

Enfin, au niveau de la "chambre d'ionisation" (le terme "chambre" n'ayant ici d'autre sens que celui de volume équipotentiel délimité par certaines surfaces), il est probable que de telles charges de surface perturbent la distribution en énergie du faisceau incident.

Après ce sombre tableau des différents méfaits dus aux charges de surface, on peut s'attendre à ce que toutes les précautions soient prises pour, sinon supprimer, tout au moins réduire considérablement de tels phénomènes.

2.2 Le système à vide

Le schéma du système à vide est donné à la Fig. 2. On peut y reconnaître quatre sections :

- La section A est séparée du reste du montage par une paroi parallélépipédique, que l'on appelle la "boîte" et qui s'avance dans la section B. Cette "boîte" est destinée à recevoir la source d'ions et a fait l'objet d'un usinage de précision puisqu'elle constitue la base de tout alignement ultérieur des différents éléments entrant dans le système à vide. Elle est percée d'une fente fine destinée à introduire le gaz dans la source d'ions. A quelques millimètres de cette fente se trouve le tuyau d'arrivée du gaz. Munie d'une pompe secondaire amorcée par une pompe primaire indépendante, cette section peut donc jouer un rôle de chambre intermédiaire lorsque l'on désire obtenir un jet moléculaire dans la source. Par contre, lorsque le système de pompage est à l'arrêt le volume A va simplement jouer le rôle de four. Nous reviendrons sur cette question dans la description du faisceau de gaz.

- Les sections B, C, D contiennent respectivement la source d'ions, le spectromètre de masse quadrupolaire et le multiplicateur d'électrons. Chacune de ces sections comporte une pompe secondaire, amorcée par une pompe primaire commune. Les différentes sections ne communiquent entre elles que par des ouvertures relativement étroites, à savoir les ouvertures d'entrée et de sortie du spectromètre de masse, ce qui est propre à assurer un pompage différentiel correct. La pression est mesurée en différents points du montage par des jauges thermocouples et des jauges à ionisation.

Schéma de l'enceinte à vide

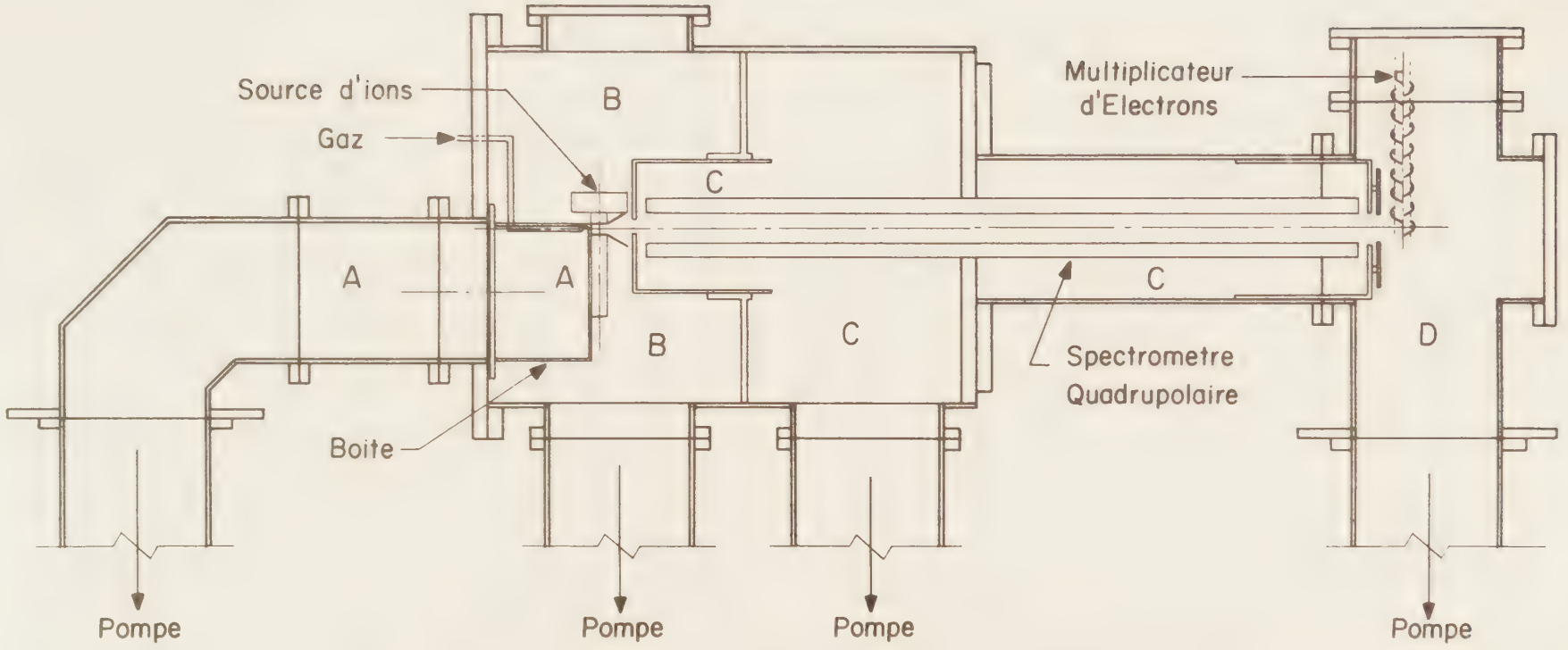


Fig. 2

L'ensemble du système à vide est en aluminium . Seules la boîte et les plaques apposées aux extrémités du quadrupôle sont en acier inoxydable. De nombreuses brides disposées sur les différentes sections du montage permettent un accès facile à l'intérieur de l'enceinte. Le diamètre de l'enceinte principale est de 50 cm et la longueur totale du système d'environ 1,80 m. C'est donc dans un volume important qu'il faudra réaliser un vide de 10^{-7} Torr environ. Ceci est réalisé par des pompes à diffusion d'huile de marque TM (Tri-Metal) dont la vitesse de pompage au-dessous de 10^{-5} Torr est de l'ordre de 1200 litres/sec ce qui est considérable. Elles présentent la particularité de pouvoir être amorcées en 3 mn, désamorcées quasi-instantanément (<30 s) et refroidies en 5 mn . Ceci est précieux lors des mises au point au cours desquelles il faut fréquemment ouvrir et refermer le système.

Nous avons vu précédemment que l'une des principales causes de charges de surface était en premier lieu le dépôt de films gras sur ces surfaces. Compte tenu du fait que l'on désire bombarder une grande densité d'atomes, il faut disposer de grandes vitesses de pompage et donc s'accommoder de pompes à diffusion d'huile amorcées par des pompes rotatives.

Des précautions particulières ont donc été prises pour réduire fortement la présence de vapeurs d'huile dans le système à vide :

- Entre les pompes rotatives et les pompes à diffusion, se trouvent des filtres destinés à piéger les vapeurs d'huile des pompes rotatives. Au-dessus des pompes secondaires sont placés des pièges plats, formés de lames disposées en chevrons et refroidies à -80°C par une cir-

culation continue d'alcool éthylique. La réfrigération de l'alcool est assurée par un échangeur de chaleur placé dans un réfrigérateur dont la température peut descendre à -80 °C . Une simple pompe force la circulation de l'alcool à travers les pièges. Les différents éléments de ce système sont reliés les uns aux autres par une tuyauterie de cuivre recouverte d'une matière expansée (turone) ce qui assure un parfait isolement thermique. Un tel dispositif s'est révélé très efficace dans l'élimination des remontées d'huile. Non seulement il met fin à une servitude coûteuse - à savoir l'utilisation de pièges à azote liquide - mais de plus il assure une continuité parfaite dans la réfrigération des pièges.

- En ce qui concerne l'huile des pompes à diffusion, aux huiles à base de silicones, susceptibles après bombardement électronique de créer des films isolants et donc fortement chargés sur les surfaces, il a été préféré une huile au carbone (Santovac). Les films de carbone formés sur les surfaces se chargent peu puisque le carbone est conducteur (130).

- Enfin, les joints toriques utilisés sont en vitton, dont l'emploi est préférable à celui du caoutchouc (Buna N.).

Cet ensemble de précautions constitue une première étape dans l'élimination des charges de surface. L'examen des différentes pièces de la source lors de démontages nécessités par le remplacement du filament de la source d'électrons nous a prouvé l'efficacité de ce système.

2.3 La source d'ions

Les figures 3 et 4 donnent une vue schématique de la source d'ions, vue de profil (Fig. 3) et vue de face (Fig. 4). Nous avons considéré cette source comme un élément vital dans la réussite du projet Aussi sa réalisation a-t-elle fait l'objet de soins méticuleux tant au stade de l'élaboration des plans qu'au stade de l'usinage des pièces et du montage final. L'usinage a été réalisé à l'atelier de mécanique du Département de Physique de l'Université Laval par J.-P. Langlois qui nous a activement conseillé au stade de l'élaboration des plans. Le travail effectué a été d'une très grande précision, les différents alignements ayant été réalisés au 1/100 mm.

On peut décomposer la source en quatre parties :

A - le faisceau de gaz

B - la source d'électrons

C - le système de lentilles

D - la chambre d'ionisation.

La source d'électrons et la première lentille sont électriquement isolées du reste de la source. Différents autres éléments peuvent également l'être les uns par rapport aux autres (pour permettre par exemple des mesures de courant) tout en étant portés à un même potentiel.

Au niveau de la source intervient un deuxième volet de précautions susceptibles de réduire la formation des charges de surface :

a. le chauffage de la source

b. le choix de métaux non oxydables.

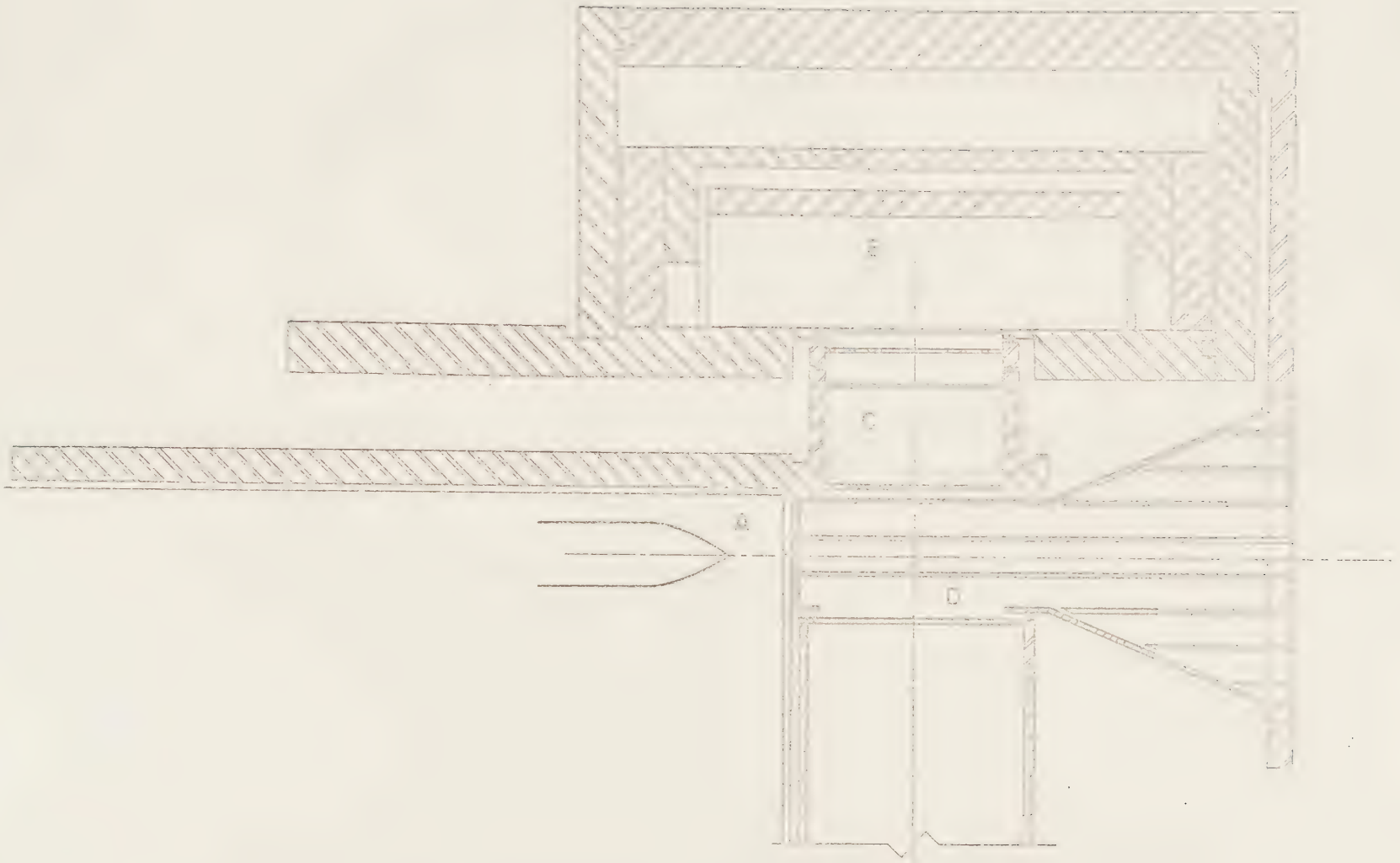


Fig 3 - Source d'ions - vue de coté

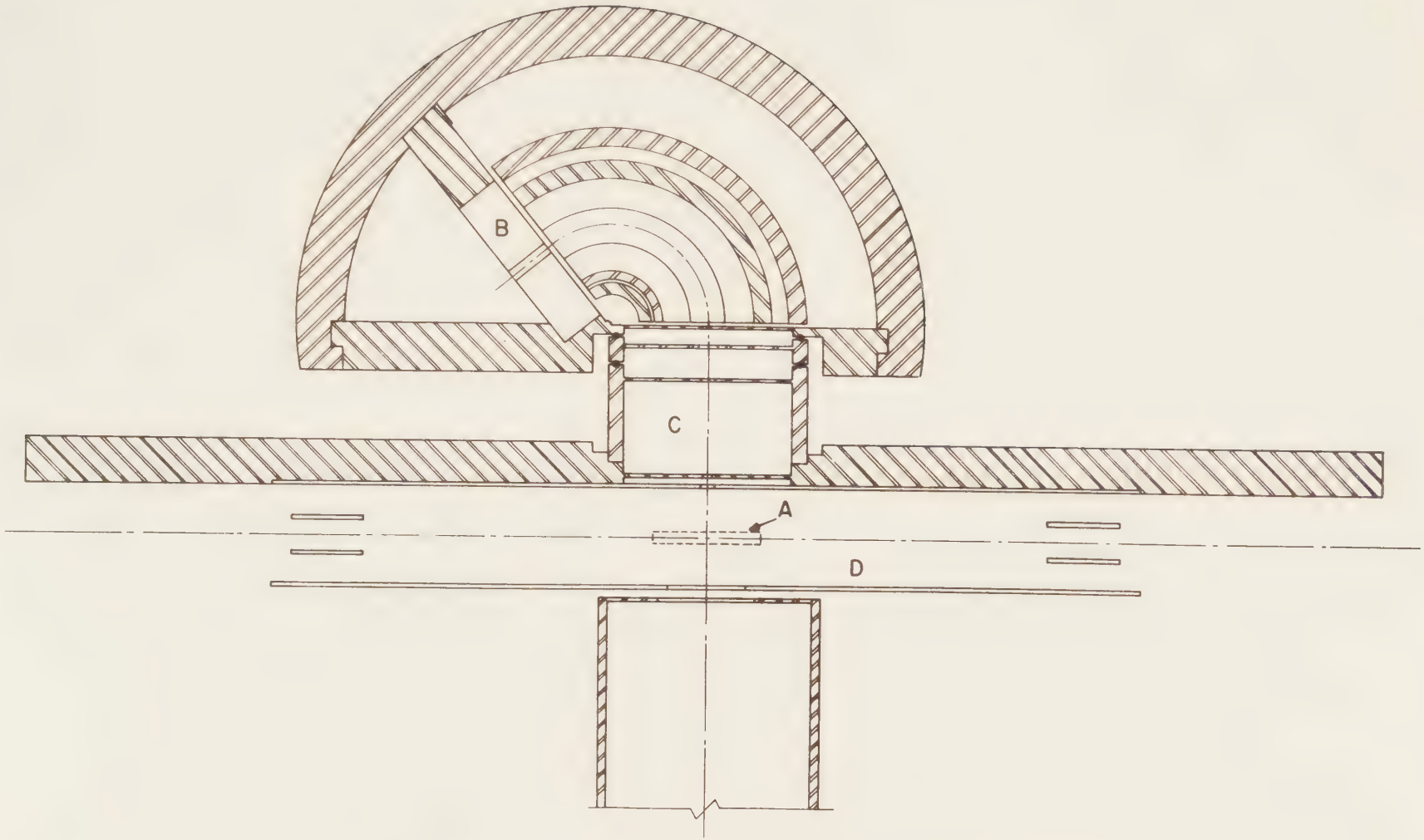


Fig. 4 Source d'ions - Vue de face

a. Au sommet intérieur de la "boîte" sont placés deux filaments chauffants superposés, parcourus par un courant de l'ordre de 1A sous 110 volts. Le sens du courant dans chaque filament est tel que les champs magnétiques créés s'opposent. Une sonde à Mumétal saturé, placée immédiatement sur la face extérieure de la boîte indique seulement une variation de 10 mG lors de l'établissement et la suppression du courant dans les filaments. Au niveau de la source, ce champ est indécelable, c'est-à-dire inférieur à 1 mG, limite de sensibilité de la sonde. Ajouté au chauffage "naturel" dû à la source d'électrons, ce système permet à l'ensemble d'atteindre une température de 200 °C (la mesure de la température est assurée en permanence par un thermocouple chromel-constantan, placé sur la boîte). La mise en route de ce chauffage avant l'amorçage des pompes à diffusion permet de réduire une éventuelle condensation de vapeurs d'huile sur les surfaces et de toutes façons abaisse le niveau d'équilibre dynamique formation-élimination des charges.

b. Quant aux métaux, susceptibles d'être plongés dans une atmosphère oxydante lors de travaux postérieurs à ceux présentés ici, ils sont de deux natures :

- acier inoxydable, de nuance 310
- or pur sous forme de plaquettes.

Les différents isolements sont réalisés par des billes de saphir synthétique et par des "espaceurs" de céramique. Les différentes liaisons conduisant à la source sont en acier inoxydable (polarisation sans conduction) ou en cuivre pur (conduction).

Le choix de conducteurs d'acier inoxydable, qui peut paraître surprenant, est dû à la facilité des soudures par points Inox sur Inox. Ceci permet d'éviter les mauvais contacts susceptibles de se produire sur des contacts simplement vissés, après un long séjour dans le vide.

Chaque fois qu'il est possible, les conducteurs de cuivre sont eux aussi soudés à l'argent, mais ces liaisons ont évidemment un caractère définitif, contrairement aux soudures par points qui cèdent à l'arrachement, permettant ainsi le démontage de l'appareil.

Dans les paragraphes suivants nous allons examiner en détail les quatre parties constitutives de la source.

2.3.1 Le faisceau de gaz

La géométrie détaillée du système est donnée à la Fig. 5.

Comme il a été indiqué précédemment, on peut opérer de deux façons :

a. Maintenir une pression faible (10^{-4} Torr) dans l'enceinte primaire de façon à obtenir un écoulement atomique à la sortie du tuyau d'arrivée de gaz; la fente joue alors le rôle de diaphragme et permet d'obtenir dans la source d'ions un jet atomique d'autant mieux collimé que cette fente est étroite.

b. Utiliser l'enceinte primaire comme four. Le gaz sort alors de la fente sous des angles limites $\pm \alpha$ que l'on va déterminer mais que l'on peut déjà supposer importants. Si l'écoulement peut garder ici un caractère atomique, on ne peut plus parler de jet mais plutôt de faisceau.

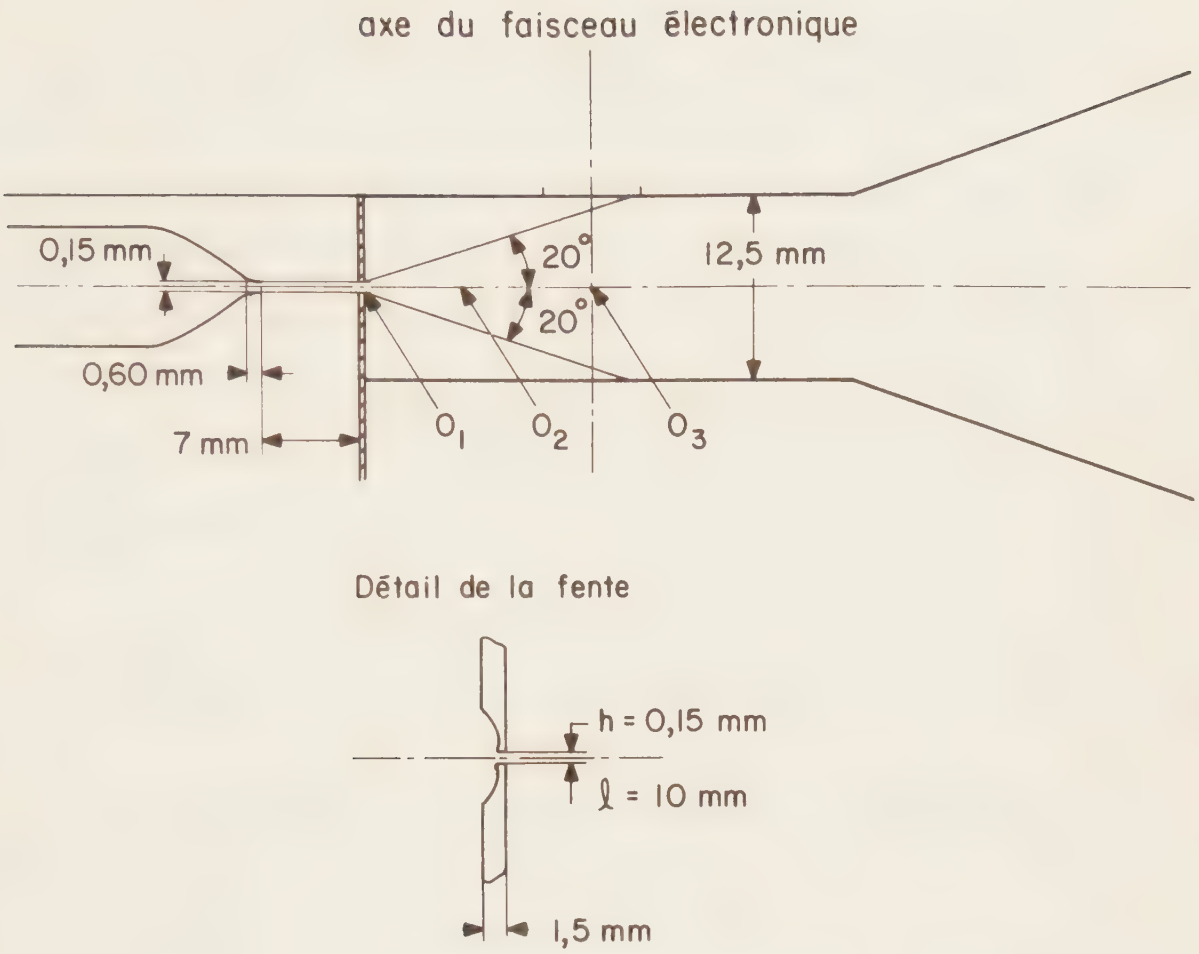


Fig. 5 Géométrie du faisceau de gaz

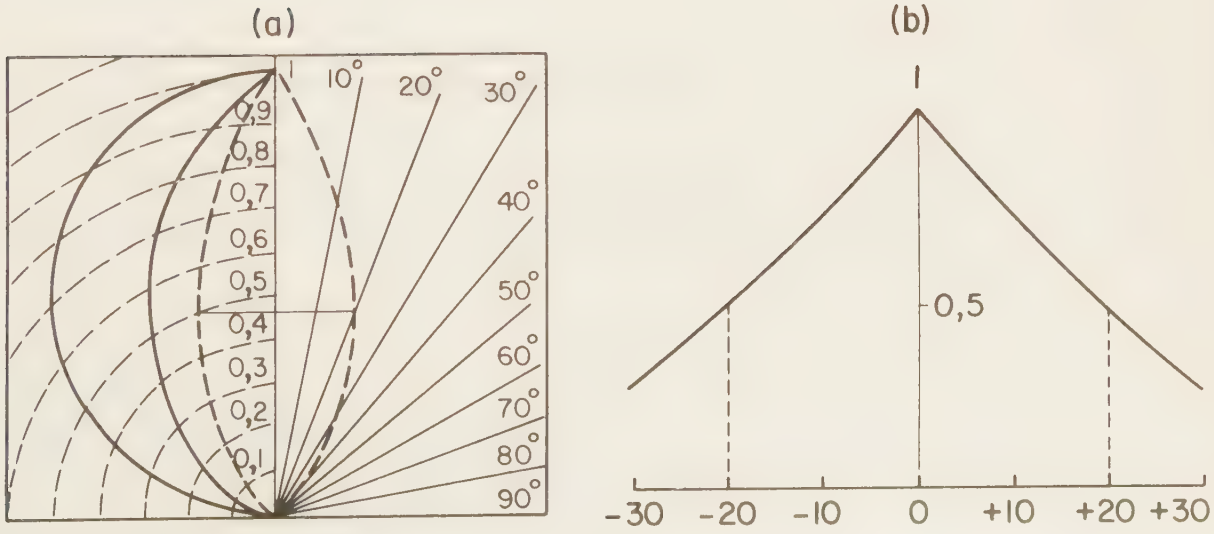


Fig. 6 Distribution angulaire du gaz

C'est ce dernier mode de fonctionnement qui a été adopté tout au long de cette étude. Ce choix s'appuie sur les considérations suivantes :

- un résultat identique obtenu lors d'essais dans les deux modes de fonctionnement sur des profils de résonance dans l'hélium. Il me semble pas qu'un véritable jet soit nécessaire dans notre type d'expérience,

- la plus grande rapidité du second procédé qui permet de rentrer dans la source d'ions au moins 10 fois plus de gaz que ne le pourrait un jet diaphragmé par une fente de hauteur 1,5 mm.

- l'économie réalisée quant à la quantité de gaz consommé. Ceci n'est pas négligeable étant donné le coût élevé de gaz tels que Ne, Kr et Xe.

- les performances de la chambre d'ions dont la géométrie s'est révélée très efficace dans la collection des ions et ceci au prix d'une perturbation faible du faisceau électronique incident.

L'examen des conditions d'écoulement du gaz dans la source a été effectué dans le cas de l'hélium.

a. Libre parcours moyen dans le four

La température du four est prise égale à celle de la boîte, soit 100 °C. On peut définir 3 vitesses dans le four et dans le faisceau (70) :

Dans le four :

. vitesse la plus probable : $\alpha = \sqrt{2kT/m}$

ici $\alpha = 1240$ m/s.

. vitesse moyenne : $\bar{v} = 1{,}13\ \alpha$

. vitesse quadratique moyenne : $(\overline{v^2})^{1/2} = 1{,}22\ \alpha$

*(k = constante de Boltzman, T = température absolue, m = masse de l'atome considéré.)

Dans le faisceau :

. vitesse la plus probable : $1{,}22\ \alpha$

. vitesse moyenne : $1{,}33\ \alpha$

. vitesse quadratique moyenne : $1{,}42\ \alpha$.

La pression maximale utilisée dans le four est 1/3 Torr .

La valeur du libre parcours moyen nous est alors donnée par l'expression :

$$L = 7{,}321 \times 10^{-20} \frac{T}{P\,S} \qquad (1)$$

où T est la température absolue en ^{o}K

P la pression en mm de Hg

$S = \pi\sigma^2$ avec σ diamètre des sphères élastiques équivalentes aux atomes.

Dans le cas de l'hélium nous avons pris $\sigma = 2{,}18 \cdot 10^{-8}$ cm (71)

L est alors obtenu en cm :

$$L = 0{,}057 \text{ cm} = 0{,}57 \text{ mm}.$$

Or, dans le cas d'une fente de hauteur h et d'épaisseur e, on aura un écoulement atomique si $h < L$ et $e \leqslant L$. Avec une fente telle que $h = 0{,}15$ mm et $e = 0{,}60$ mm, on se trouve dans les conditions limites de l'écoulement atomique.

b. Nombre d'atomes pénétrant dans la source par unité de temps

Clausing (72,73) a calculé la quantité de gaz émergeant d'une ouverture d'épaisseur négligeable

$$Q = \frac{1}{4} n \bar{v} A_s \qquad (2)$$

avec A_s = surface de l'ouverture

$\bar{v}$ = vitesse moyenne des atomes

n = nombre d'atomes présents par unité de volume dans le four.

Il a montré que pour un canal d'épaisseur s non négligeable, l'expression précédente se trouve modifiée par un facteur $(\frac{1}{K})$:

$$Q = (\frac{1}{K}) \frac{1}{4} n \bar{v} A_s \qquad (3)$$

et a calculé ce facteur K pour différentes formes de canaux : ici $\frac{1}{K} = 0,4$. On trouve alors Q de l'ordre de $1,8 . 10^{18}$ molécules/sec.

Il faut toutefois noter que ce calcul ne tient pas compte d'un accroissement dû à la grande largeur de la fente source et ne conduit qu'à une valeur minimale du nombre de molécules entrant dans la chambre par seconde.

c . Distribution angulaire des atomes de gaz à la sortie de la fente (dans un plan perpendiculaire à la grande dimension de la fente).

Des considérations simples nous permettent de connaître approximativement l'allure de cette distribution ;

- la quantité totale de gaz qui émerge est Q si l'épaisseur de l'ouverture est négligeable et $(\frac{1}{K})$ Q (avec ici $\frac{1}{K} = 0,4$) s'il s'agit d'un canal.

- la quantité de gaz qui émerge dans la direction du canal (c'est-à-dire perpendiculairement à sa section) reste constante quand on passe d'une épaisseur négligeable à une épaisseur e .

- le diagramme de Clausing (Fig. 6a) établi pour une ouverture circulaire donne l'allure de la distribution lorsque l'épaisseur est négligeable (loi en cosinus) et lorsque l'épaisseur du canal est égale au diamètre.

On passe de l'ouverture circulaire à la fente lorsque la hauteur de cette fente est égale au rayon de l'ouverture circulaire.

La courbe tracée en pointillé sur la figure 6a donne l'allure de la distribution cherchée. La même distribution, portée en coordonnées cartésiennes (Fig. 6b) permet de voir qu'environ les 3/4 des atomes franchissent la fente en faisant avec la normale un angle compris entre 0 et $\pm$ 20°.

d. Calcul de la pression en différents points de la chambre d'ionisation

- à la sortie du canal :

si l'on considère toutes les Q molécules orientées perpendiculairement à la fente, on a

$$P = n m \overline{v_1^2} \qquad \text{avec} \quad \overline{v_1^2} = v^2$$

on trouve alors $P \simeq 10 \cdot 10^{-2}$ Torr .

Compte tenu de la distribution déterminée précédemment, on peut corriger cette valeur et admettre comme meilleure approximation la valeur

$$P_{C_1} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$$

. sur l'axe de symétrie du faisceau électronique cette pression est :

$$P_{O_3} = 4{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr.}$$

. à mi-chemin, la valeur de la pression dans le faisceau est :

$$P_{O_2} = 2{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ Torr.}$$

En tenant compte du fait que, dans le faisceau, le libre parcours moyen est trois fois supérieur au libre parcours moyen dans un four, toutes conditions identiques par ailleurs (74), les valeurs des libres parcours moyens en O_1, O_2 et O_3 deviennent :

$$\lambda_{O_1} = 8 \text{ mm}$$

$$\lambda_{O_2} = 270 \text{ mm}$$

$$\lambda_{O_3} = 1{,}30 \text{ m.}$$

Dans ces conditions, on peut admettre que le faisceau garde sa forme entre la fente et la région d'ionisation. La pression du fond étant $1,2\ 10^{-4}$ Torr, le faisceau maintient une surpression au moins égale à 3 fois la pression du fond et on peut s'attendre à ce que au moins 3 ions sur 4 soient créés dans le faisceau.

2.3.2 Le source d'électrons

Les électrons sont émis par un fin ruban de tungstène porté à environ 2500 ^{o}K par passage d'un courant de quelques ampères (de 3 à 5 ampères suivant l'âge du filament et la durée de fonctionnement de la source). Les dimensions de ce ruban sont les suivantes : longueur 1 cm, largeur 1 mm, épaisseur 75 µ. Les électrons sont ensuite sélectionnés en énergie par un sélecteur électrostatique cylindrique.

Proposé par Hughes et Rojanski (75) ce type de sélecteur a été perfectionné et mis au point par Marmet (76). Capable de fournir un courant important ($\simeq 10^{-7}$ A) et des distributions en énergie restreintes (~ 50 meV à 10^{-8} A) cet appareil est parfaitement adapté à l'étude entre-[illegible].

Les problèmes posés par un sélecteur de vitesse sont de trois ordres :

- connaissance théorique du fonctionnement et calcul théorique de la distribution en énergie,

- connaissance des conditions expérimentales de bon fonctionnement,

- mesure de la distribution en énergie effectivement délivrée.

Les deux premiers points seront d'abord examinés. C'est seulement après la description générale du montage expérimental que le problème de la distribution en énergie sera envisagé.

2.3.2.1 Principe du sélecteur cylindrique

Le schéma de principe du sélecteur est donné à la figure 7. R_1 et R_2 sont les rayons de deux électrodes cylindriques de focalisation entre lesquelles existe un champ E_o. R_o est le rayon moyen.

Un électron e^-, dont la vitesse est V_o après accélération par un potentiel U_o (tel que $E_o = \frac{2U_o}{R_o}$.) et pénétrant au centre de la fente Δf_e perpendiculairement à celle-ci, se trouve soumis à un champ de force centrale. Il sera focalisé au centre de la fente de sortie Δf_s après une trajectoire circulaire.

Un électron e'^-, pénétrant sous un angle α, avec une vitesse $v_o \neq V_o$ va dessiner une trajectoire différente et, suivant les conditions initiales et les données géométriques (α, v_o, Δf_e, R_1, R_2) émergera ou non du sélecteur. On obtient ainsi à la sortie du sélecteur un faisceau d'électrons présentant un caractère sensiblement monoénergétique.

Le mouvement d'un électron (r_o, v_o, α, r, v) dans le champ radial de centre O ($E = E_o R_o/r$) est un mouvement à accélération centrale de centre O.

La formule de Binet pour l'accélération s'écrit en coordonnées polaires (r, Φ) :

SELECTEUR CYLINDRIQUE 127°

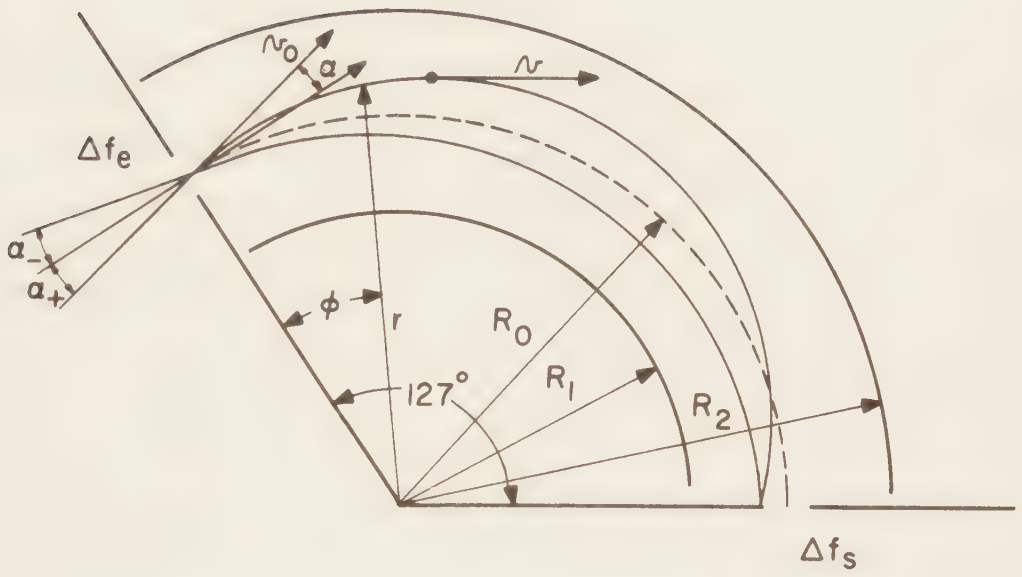


Fig. 7

$$F = -\frac{h}{r^2}\left[\frac{1}{r} + \frac{d^2\left(\frac{1}{r}\right)}{d\phi^2}\right] \qquad (4)$$

D'où la relation fondamentale de la dynamique

$$-\frac{h^2}{r^2}\left[\frac{1}{r} + \frac{d^2\left(\frac{1}{r}\right)}{d\phi^2}\right] = -\frac{2U_0 e}{m r} \qquad (5)$$

où $h = r_0 v_0 \cos\alpha$.

En posant $y = \frac{r_0}{r}$ et $c^2 = \frac{2U_0 e}{m r_0^2 v_0^2 \cos^2\alpha}$,

cette équation s'écrit

$$\frac{d^2 y}{d\phi^2} + y = \frac{c^2}{y} \qquad (6)$$

Cette équation différentielle ne peut être résolue par des fonctions élémentaires; seules des solutions approchées peuvent être obtenues.

En première approximation, Hughes et Rojanski (75) donnent pour équations des deux orbites jumelles correspondant à des électrons de vitesse V_0 pénétrant sous les incidences $+\alpha$ et $-\alpha$:

$$y_1 = c + (1-c)\cos 2^{1/2}\phi - \operatorname{tg}\alpha \sin 2^{1/2}\phi / 2^{1/2}$$
$$y_2 = c + (1-c)\cos 2^{1/2}\phi - \operatorname{tg}\alpha \sin 2^{1/2}\phi / 2^{1/2} \qquad (7)$$

les orbites y_1 et y_2 se coupent lorsque $\operatorname{tg}\alpha \sin 2^{1/2}\phi = 0$ soit

$\phi_e = 127^0 17'$

ϕ_e est l'angle de refocalisation des électrons injectés dans le sélecteur.

A partir des données géométriques, la formule de Rudberg (77) se propose de calculer la distribution en énergie des électrons transmis en fonction de leur énergie incidente :

$$\frac{\Delta U_G}{U_0} = \frac{\Delta \alpha^2}{3} + \frac{1}{2}\left(\frac{hf_e + hf_s}{R_0}\right) + \frac{\Delta l_e + \Delta l_s}{R_0} \qquad (8)$$

avec hf_e = hauteur de la fente d'entrée

et hf_s = hauteur de la fente de sortie.

Des calculs plus élaborés ont été par la suite effectués par différents auteurs dont récemment Delage et Carette (78) et Roy et Carette (79, 80). Ces auteurs proposent comme solution au second ordre de l'équation différentielle précédente :

$$y(\Phi) = O + P\cos(2^{1/2}\Phi) + Q\sin(2^{1/2}\Phi) + L\cos(2^{3/2}\Phi) + M\sin(2^{3/2}\Phi) \qquad (9)$$

avec $O = c + N$ $\qquad L = (B^2 - A^2)/12c$

$P = A - L - N$ $\qquad M = -AB/6c$

$Q = B - 2M$ $\qquad N = (A^2 + B^2)/4c$

$A = y_0$ [illegible]

$B = -y_0 \, tg\,\alpha/2^{1/2}$

$$c = \frac{U_0 \, l_0^2}{3\cos^2\alpha \cdot \Delta U} \quad \text{[illegible]}$$

$\Delta U = 2U_0 \, \ell n \, y_0$

$y_0 = \frac{[illegible]}{[illegible]} \qquad y = \frac{[illegible]}{[illegible]}$

Une seconde équation :

$$x^{\pm} = \frac{1 - c^2 \pm \left[(1-c^2)^2 + (1-c^2)(2k-1)\right]^{1/2}}{1 + c^2} \qquad (10)$$

avec $k = -c^2 \ln y_o + 1/2\ y_o^2 (tg^2 \alpha + 1)$,

permet de calculer l'écart maximum d'une trajectoire quelconque de part et d'autre de la trajectoire principale. Les calculs s'effectuent alors à l'ordinateur en injectant à l'entrée du sélecteur une distribution électronique uniforme et en comptant les électrons émergents.

Cette méthode de calcul a permis à ses auteurs de prévoir les caractéristiques limites des distributions en énergie fournies par des sélecteurs de différentes géométries.

Dans le cas du sélecteur cylindrique, deux conclusions doivent être rappelées :

- Les électrons émergent du sélecteur sous des angles $+\alpha$ et $-\alpha$ sensiblement égaux aux angles de transmission (lesquels dans la plupart des cas pratiques sont de l'ordre de 10^o ou plus). L'angle $\alpha+$ est toujours inférieur à l'angle $\alpha-$.

- A des tranches angulaires égales correspondent des distributions partielles de même largeur ; mais les maxima de ces distributions se déplacent vers les hautes énergies lorsque la valeur absolue de l'angle d'émergence augmente.

Ces résultats théoriques confirment des observations expérimentales (81) et permettent de mieux comprendre le fonctionnement du sélecteur.

Deux conséquences se dégagent de ces informations :

- une amélioration de la résolution d'un facteur deux environ peut être apportée en diaphragmant fortement le faisceau émergeant du sélecteur. C'est ce qui est fait dans de nombreux travaux et permet d'obtenir des distributions de l'ordre de 50 meV pour des courants de l'ordre de 10^{-6}A .

- dans le cas contraire on peut prévoir, outre une distribution plus large à mi-hauteur, l'apparition à la base d'un "pied" s'étendant du côté des hautes énergies. Ce pied est d'autant plus important que α est grand. En contre partie, le courant sera au moins cinq fois supérieur à celui obtenu dans le cas précédant.

2.3.2.2 Difficultés expérimentales

a. La charge d'espace

Les électrons pénètrent dans le sélecteur avec une énergie d'environ 1 eV. La distribution en énergie du faisceau incident étant en général assez large (≥ 1 volt), il est nécessaire d'accepter dans le sélecteur une importante densité d'électrons ($\geq 10^{-6}$ A) si l'on veut obtenir un courant émergent de l'ordre de 10^{-7} A. A une aussi faible énergie (1 eV) une importante charge d'espace s'établirait à l'entrée d'un sélecteur muni d'électrons de déflexion opaques.

Les électrodes "semi-virtuelles" introduites par Marmet (76) ont pour objet de faire disparaître cette charge d'espace. Elles sont faites d'un grillage très fin au-delà duquel on maintient un potentiel positif. Les électrons non focalisés franchissent alors les grilles, sont accélérés par ce potentiel et sont collectés par les plaques.

On peut noter également que ces grilles limitent les phénomènes de rebonds électroniques toujours possibles à d'aussi faibles énergies.

Les grilles employées sont en acier inoxydable. Elles constituent une trame carrée comprenant 8 fils/mm et présentent une transparence de 80%.

b. Les champs magnétiques

Le champ magnétique terrestre, de l'ordre de 400 mG, est aisément supprimé à l'aide de bobines de Helmholtz de grand diamètre (1,20 m). Le champ résiduel mesuré à l'aide de la sonde à mumétal saturé est inférieur à ± 15 mG au voisinage du sélecteur.

Par contre, il est moins facile de supprimer le champ magnétique créé par le filament de tungstène, placé à environ 1,5 mm de la fente d'entrée du sélecteur. Ce champ peut atteindre plus d'un gauss à quelques mm. du filament lorsque le courant de chauffage est de l'ordre de 5 ampères. Pour minimiser cette perturbation, nous avons percé la fente d'entrée dans une plaque de mumétal. Les lignes du champ sont canalisées par cette plaque, de sorte que le champ résiduel à l'entrée du sélecteur est faible.

c. Blindage électrostatique de la fente de sortie

A la sortie du sélecteur, les électrons de 1 eV doivent être accélérés sous des tensions de quelques dizaines de volts. Il est alors important d'éviter une pénétration des lignes de potentiel à l'intérieur du sélecteur et la fente de sortie doit être blindée électrostatiquement.

d. Création de charges de surface

Ce problème est très critique. Nous avons déjà discuté des précautions prises pour éliminer ou tout au moins limiter fortement cet effet.

2.3.2.3 Réalisation mécanique du sélecteur

Les différentes parties constitutives du sélecteur sont présentées figure 8.

a. Electrodes de déflexion (grilles) et de collection (plaques) des électrons

Le rayon moyen R_o est égal à 1,25 cm. Cette valeur relativement faible permet d'assurer un courant important à la sortie du sélecteur (10^{-7}A). Les rayons des électrodes de focalisation intérieure et extérieure sont respectivement : R_1 = 1,12 cm et R_2 = 1,37 cm. Cette valeur de la distance inter-électrodes (2,5 mm) permet d'obtenir une distribution limite "théorique" de 46 meV pour des électrons dont l'énergie moyenne est de 1 volt. (Les distributions seront toujours mesurées à 1/2 intensité du faisceau). La base de cette distribution théorique est pratiquement exempte de "pied" vers les hautes énergies.

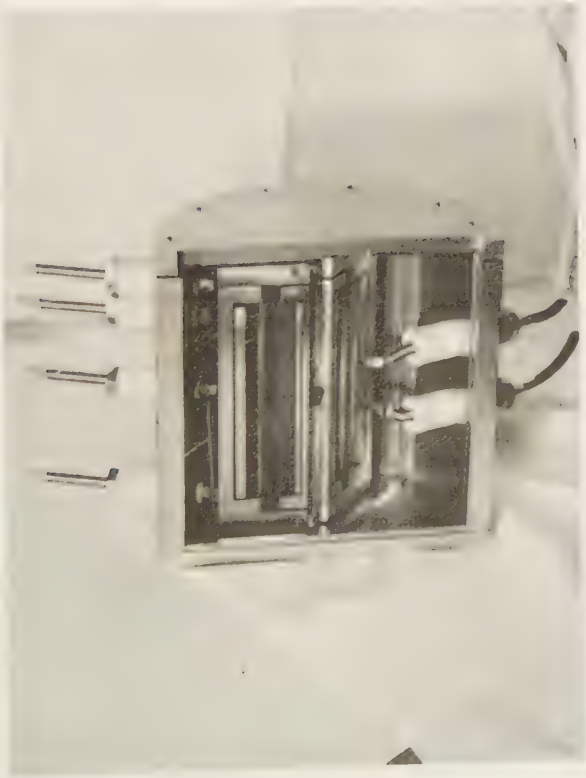
Les grilles sont soudées par points sur des supports d'acier inoxydable et présentent une fois montées une surface cylindrique parfaitement régulière dont la transmission est de 80%.

Les plaques sont fixées sur le même support et électriquement isolées par l'intermédiaire de billes de saphir synthétique.

b

a

c



d

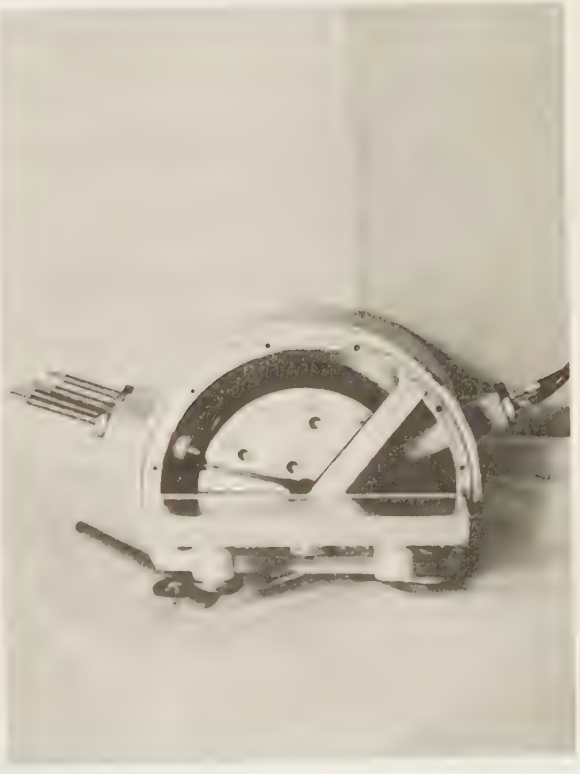


Fig. 8 SELECTEUR D'ELECTRONS

Etant donné la faible distance existant entre les grilles, une éventuelle pénétration du champ dû aux plaques dans la région de focalisation pourrait être néfaste.

Un second système de grilles situé à environ 1,25 cm à l'arrière des grilles de focalisation en assure le blindage électrostatique. Ces grilles sont évidemment au même potentiel que les précédentes. Elles peuvent être moins rigides et présenter une plus grande transparence. Seul ce jeu de grilles est porté sur la figure 8c.

Dans le but de compenser l'effet parasite créé aux extrémités de la région de déflexion par les surfaces planes supportant les fentes d'entrée et de sortie, l'angle des électrodes a été porté de 127° (valeur théorique de focalisation) à 120° (82).

b. Le dièdre

Afin d'assurer un montage mécanique extrêmement précis les fentes d'entrée et de sortie sont situées sur une pièce en forme de y dont les parois sont épaisses (8 mm), (fig. 8a). L'angle obtus de cette pièce en v est de 129° et reçoit les électrodes de focalisation. Dans l'angle aigu vient s'insérer le filament de tungstène. La fente de sortie est taillée dans la masse. Le pourtour est extérieurement aminci jusqu'à 0,2 mm sur un rayon d'environ 1,25 cm. Dans cette dépression viendra se fixer le système de lentilles.

La branche gauche du y supporte la plaque du mumétal où est taillée la fente d'entrée. Cette plaque se fixe par soudure par point à l'intérieur de l'angle obtus. Comme précédemment l'épaisseur n'est que de 0,3 mm dans un rayon de 1 cm autour de la fente d'entrée. De plus, cette

branche du y comporte sur toute sa demi-longueur une rainure de 1,5 mm de large. Cette rainure est le chemin que doit emprunter le filament de tungstène lors du montage. De la sorte, il est mécaniquement impossible de monter un filament mal orienté.

Notons enfin que les fentes d'entrée et de sortie sont biseautées de façon à présenter leur face plane au faisceau d'électrons. Leur largeur est de 0,5 mm; leur hauteur de 5 mm.

c. L'enveloppe extérieure

C'est dans cette enveloppe demi-cylindrique que vient s'insérer la pièce en y. Cette enveloppe supporte la base du filament de tungstène et les connecteurs qui conduisent aux différentes électrodes du sélecteur. Elle épaisse elle aussi (8 mm; cette pièce contribue à la rigidité et à la précision du montage (Fig. 8b).

Sur la figure 8c, on voit cette enveloppe entourant les électrodes de déflexion. L'absence de la pièce en y permet de montrer la position du filament face aux grilles déflectrices. Le support des électrodes repose ici sur une base par l'intermédiaire de trois billes de saphyr.

Il suffit alors d'introduire la pièce en y (Fig. 8d) et de placer un dernier couvercle au sommet de l'ensemble pour que le sélecteur soit complètement monté.

Les caractéristiques mécaniques du sélecteur sont alors excellentes :

- grande précision des positions respectives des différentes pièces.

- rigidité et non déformation après chauffage. Un tel système devrait pouvoir supporter une température voisine de 400 °C. Toutes les connexions se font par l'intermédiaire d'un fil qui passe dans un capillaire de verre.

- isolément (au sens géométrique du terme) du sélecteur relativement à l'enceinte à vide.

- isolément des électrodes de réflexion relativement au filament. De la sorte, aucune perturbation ne peut être apportée par des électrons errants.

- Enfin et ceci n'est pas négligeable, la masse métallique constituée par le sélecteur est importante. Les fluctuations thermiques y sont lentes. Or ces fluctuations peuvent être à l'origine de variations de potentiels et donc de dérives. Compte tenu de la procédure expérimentale adoptée ici et qui sera décrite plus tard, des dérives lentes auront pour effet d'accroître les distributions en énergie. En aucun cas elles ne seront à l'origine d'une quelconque structure dans une courbe.

I.3.3 Les lentilles

Le système de lentilles cylindriques est schématisé à la Fig. 9. On peut y distinguer de haut en bas, cinq fentes :

- La fente 1 est la fente de sortie du sélecteur
- La fente 2, portée à un potentiel voisin de la première fente assure le blindage électrostatique du sélecteur.

LENTILLES

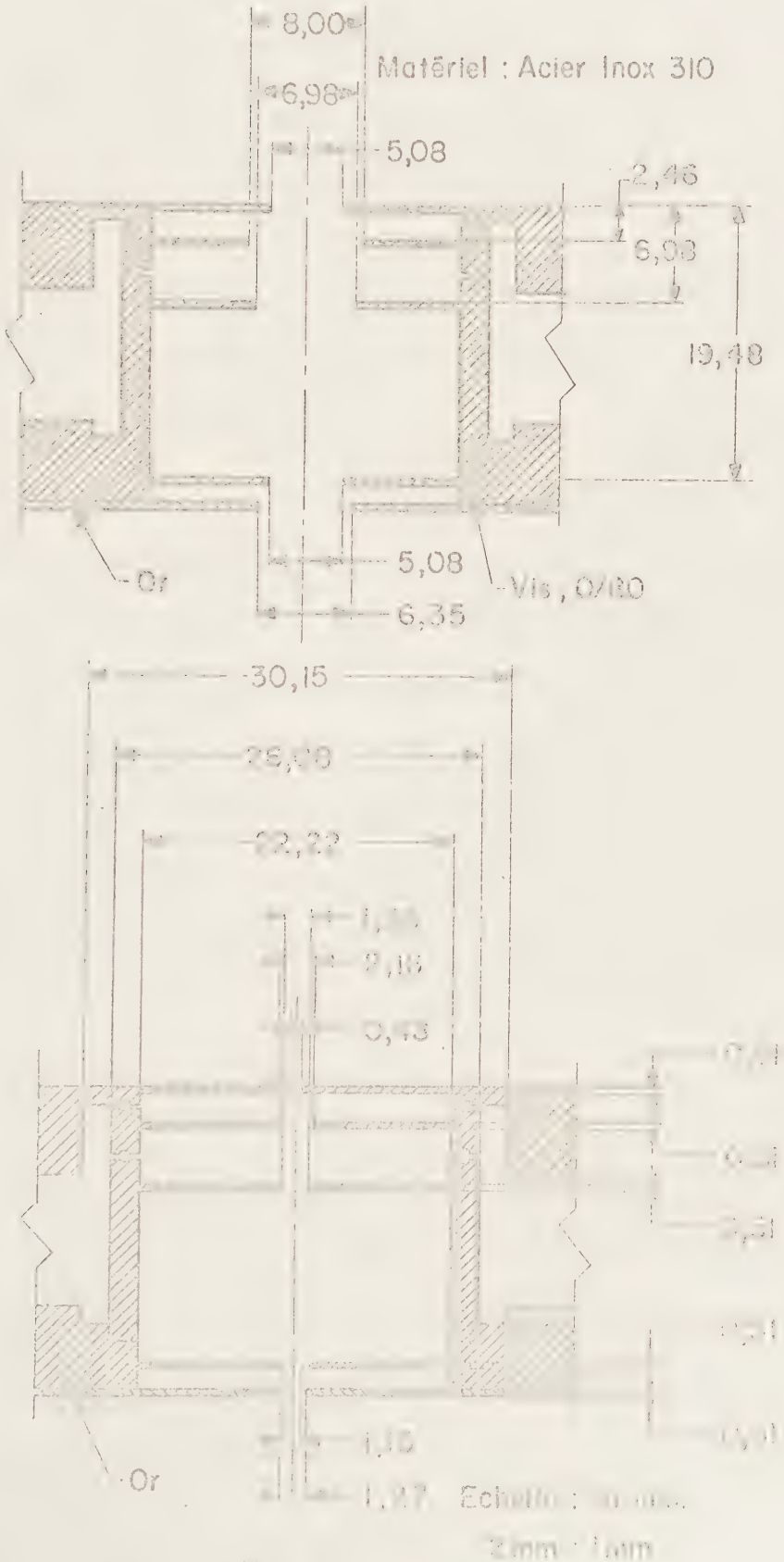


Fig. 9

Une mesure en cuve électrolytique sur un modèle à grande échelle a permis de vérifier que la pénétration dans le sélecteur des lignes de potentiel dues à la polarisation de la fente 3, est pratiquement nulle (quelques meV).

Placée à environ 2 mm de la première fente et large de 2,16 mm, la fente 2 ne diaphragme pas le faisceau d'électrons.

- La fente 3 a pour rôle de porter le faisceau d'électrons au potentiel désiré (ici entre 10 et 70 volts). L'accélération résultante permet au faisceau non diaphragmé de se focaliser sur la fente 3. C'est donc la totalité de la distribution spatiale émergeant du sélecteur et non une mince tranche angulaire qui est conservée.

- Les fentes 4 et 5 sont portées au même potentiel que la fente 3. L'espace entre 3 et 4 est un espace de glissement où les trajectoires des électrons peuvent être considérées comme rectilignes. Les angles extrêmes d'entrée dans la chambre de collision, relativement à la normale aux fentes, sont alors :

$\theta_L = \pm 25^\circ$ (angle dans un plan parallèle à la grande dimension des fentes)

$\theta_\ell = \pm 7^\circ$ (angle dans un plan perpendiculaire à la grande dimension des fentes)

La fente 4 est directement taillée dans la plaque d'acier inoxydable qui supporte le système sélecteur-lentilles (cf. Fig. 3)

La fente 5 est taillée dans la feuille d'or qui recouvre la partie inférieure de cette plaque et constitue l'une des parois de la chambre d'ionisation.

La fente 4 est constamment soumise à l'impact électronique et donc susceptible de se charger. Les dimensions légèrement supérieures de la fente 5 permettent d'éviter cet impact. Elle peut donc présenter un potentiel uniforme sur ses bords et ne pas perturber la distribution des potentiels dans la chambre de collisions.

La lentille 2 est isolée de 1 et 3 par des billes de saphir ce qui permet un alignement rigoureux des fentes. Seuls quelques dixièmes de mm séparent les bords des différentes lentilles; ceci assure un bon blindage électrostatique. Enfin un anneau de vycor entoure l'ensemble et empêche le passage d'éventuels électrons réfléchis.

2.3.4 La chambre de collision

On appelle ici chambre de collision le volume équipotentiel où interviennent les collisions électrons-atomes neutres. Cette chambre présente quatre caractéristiques importantes :

i- absence de charges de surface susceptibles de perturber la distribution électronique.

En plus des précautions déjà prises, une précaution supplémentaire peut intervenir ici. Il suffit de découper dans la paroi de la chambre opposée à la fente d'entrée du faisceau électronique, une ouverture rectangulaire qui permette la transmission des électrons. On évite ainsi les heurts sur les parois et les rebonds électroniques. Les électrons transmis sont ensuite recueillis dans un puits où un système de chicanes permet de les collecter.

2- Géométrie "couverte" c'est-à-dire création d'une zone équipotentielle délimitée par des parois matérielles réduites. Ceci permet de réduire la pression de fond dans la chambre et d'utiliser un faisceau atomique.

3- Absence de perturbations par des potentiels extérieurs. Ceci a été assuré en donnant à la chambre une grande dimension (10 cm) dans le sens transversal, c'est-à-dire perpendiculairement au plan déterminé par les axes des faisceaux atomique et électronique. La mise en place de lames aux parois latérales de la chambre complète l'effet de blindage. (cf. Fig. 3 [illegible]).

4- Compatibilité de deux critères à première vue contradictoires :

Il faut assurer une bonne collection des ions créés ceci grâce à la pénétration, dans la chambre, du potentiel appliqué à l'entrée du spectromètre de masse. Il faut aussi éviter d'élargir la distribution en énergie du faisceau incident.

Il faut donc adopter pour la chambre, une géométrie qui permette une pénétration assez importante jusqu'à quelques mm du faisceau électronique, puis restreindre cette pénétration à une faible valeur dans la zone du faisceau.

Cet aspect de la chambre de collisions a été étudié en collaboration avec R. Carbonneau (83). Une maquette en trois dimensions à échelle 4 a été réalisée et les lignes de potentiel déterminées par immersion complète dans une cuve électrolytique. La maquette a été modifiée jusqu'à obtention d'une géométrie assurant l'effet recherché. Etant donné la grande dimension transversale de la source, le problème peut se ramener essentiel

ment à un problème à deux dimensions (ceci a été confirmé par l'étude en cuve).

Sur la Fig. 10 sont portées les lignes équipotentielles dans le plan central de la maquette finale. On peut voir que la variation de pénétration prévue dans la zone de plus grande densité du faisceau électronique est de l'ordre de 25 meV, pour un potentiel d'extraction de 140 volts, appliqué à environ 4 mm de l'entrée de la chambre. Cette [illegible] être réduite à volonté par variation de deux paramètres :

- abaissement du potentiel d'extraction
- éloignement de la face d'entrée du spectromètre portée à ce potentiel.

2.3.5 Trajectoire des ions dans la chambre de collision

Etant donné l'importante divergence du faisceau atomique ($\alpha = \pm 20^0$), il est intéressant de savoir si les ions créés loin de l'axe de symétrie de la source seront transmis et pénétreront dans le spectromètre de masse.

A partir des mesures effectuées en cuve électrolytique, il est possible d'établir la matrice de potentiel de la chambre de collisions. Une telle matrice à trois dimensions est cependant d'un usage complexe si l'on s'est limité à l'étude des trajectoires ioniques dans le plan vertical (AA) et le plan horizontal (BB) (cf. Fig. [illegible]).

a. Trajectoires dans le plan vertical AA

Dans ce plan, la matrice expérimentale comporte 5 lignes et 20 colonnes. Une approximation des lignes de potentiel par des paraboles

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES EQUIPOTENTIELLES

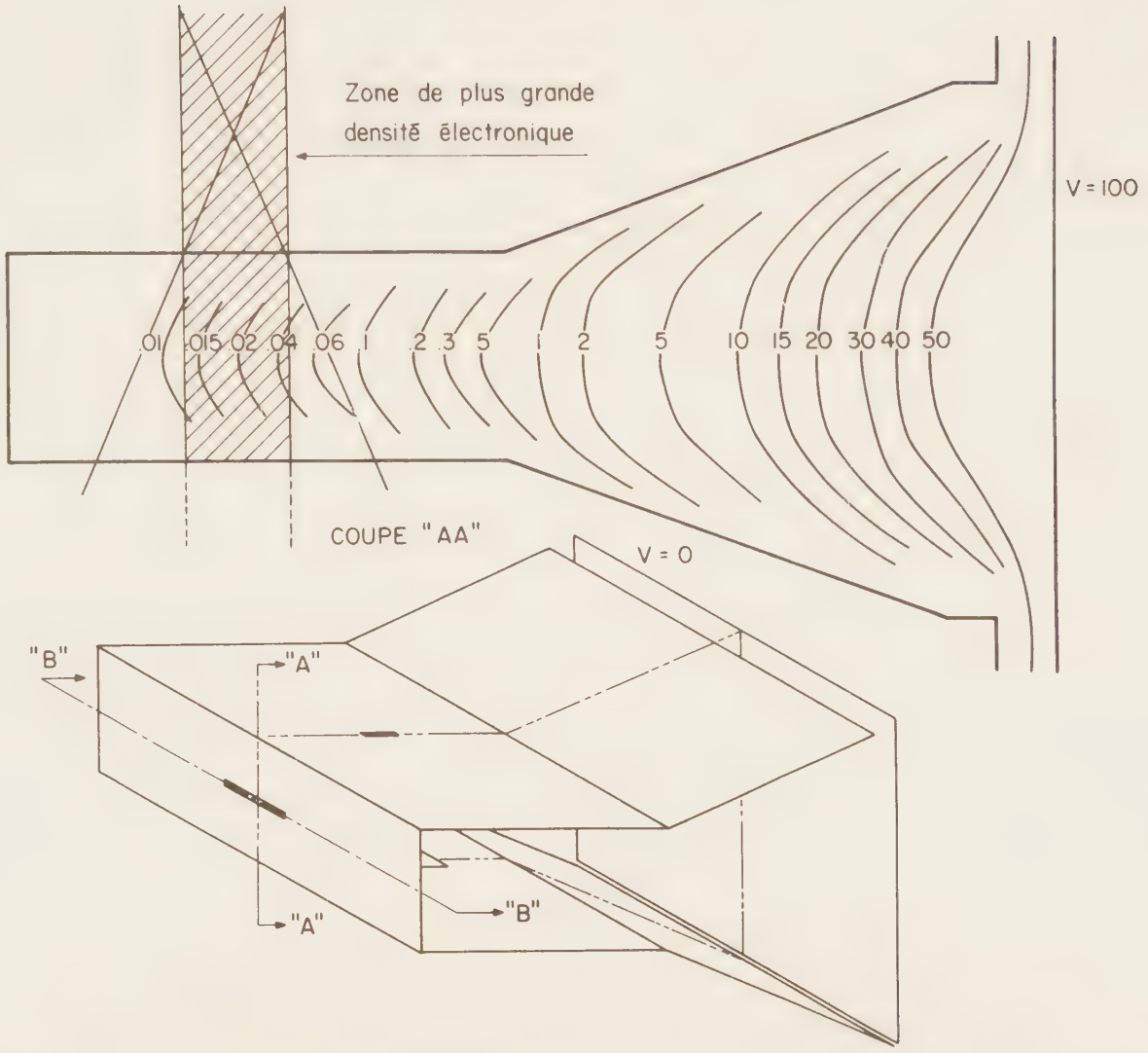


Fig. 10

permet de l'affiner à volonté. Des matrices 20 lignes, 20 colonnes ont été utilisées au cours des calculs. On considère ici que les atomes neutres sont ionisés sur l'axe de symétrie du faisceau électronique. Les trajectoires ont été déterminées à l'ordinateur pour différentes valeurs du potentiel d'extraction V_{ex} et divers angles d'injection des atomes neutres. Les résultats sont les suivants :

- Le potentiel minimum d'extraction est de 60 volts lorsque l'angle d'injection de l'atome neutre est de 20°. Au-dessus de cette valeur, la ionisation est efficace. La figure 11 montre les trajectoires obtenues pour des angles d'injection de 1°, 5°, 10°, 15°, 20° et un potentiel d'extraction de 150 volts. On a alors :

$$\Delta g < \pm 1 \text{ mm}$$
$$\text{Energie radiale} < 0,1 \text{ volt.}$$

b. Trajectoires dans le plan horizontal HO

Dans ce plan, les équipotentielles sont simplement des droites perpendiculaires à l'axe de la chambre (intersection du plan vertical et du plan horizontal). Les ions créés, dont l'énergie initiale est seulement de l'ordre de 0,03 eV, tendent rapidement à se propager parallèlement à cet axe, l'écart entre l'axe et les trajectoires restant d'autant plus faible que l'angle d'injection est grand et le potentiel extracteur faible.

Sur la figure 12, on a schématisé les trajectoires pour des angles d'injection extrêmes et des potentiels d'extraction de 60 volts (1) et 150 volts (2). On voit que l'effet du potentiel extracteur est d'abord plus au moins tôt le mouvement de l'ion et donc de concentrer plus ou moins les trajectoires, jusqu'à permettre l'entrée dans le spectromètre

quadrupolaire. Le faisceau d'ions se présente donc à l'entrée du spectromètre de masse sous une forme rectangulaire, de hauteur inférieure à 2 mm et dont la largeur est inférieure ou égale à 1 mm lorsque V_{ex} est égal à 150 volts.

Expérimentalement, on a constaté que la variation du nombre d'ions collectés en fonction du potentiel extracteur appliqué peut, schématiquement être représentée par :

- une augmentation linéaire de 0 à 150 volts environ.
- une atténuation de cette augmentation de 150 à 200 volts.
- un plafond au-dessus de 200 volts.

Ceci est en accord avec les renseignements fournis par l'étude des trajectoires. C'est donc cette valeur de 150 volts qui a été appliquée en permanence à l'entrée du spectromètre de masse.

2.3.6 Montage électrique de la source d'ions

Le schéma du montage électrique est donné en annexe A_1. La face d'entrée du spectromètre de masse est à la terre. Une alimentation stabilisée permet de porter la chambre d'ionisation à un potentiel positif par rapport à la terre. D'où création du potentiel d'extraction des

TRAJECTOIRES DES IONS DANS LE PLAN AA

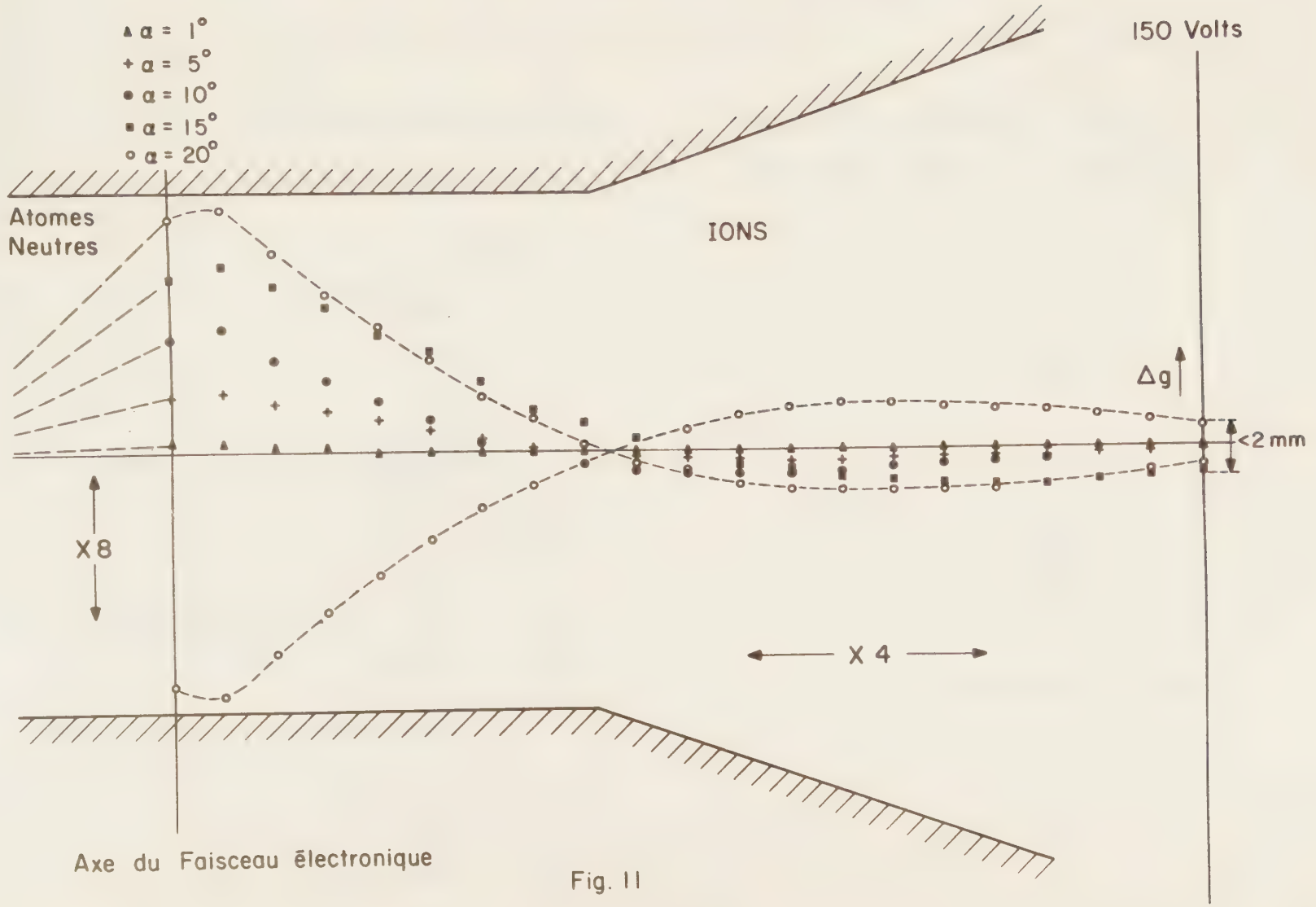


Fig. 11

TRAJECTOIRES DES IONS DANS LE PLAN BB

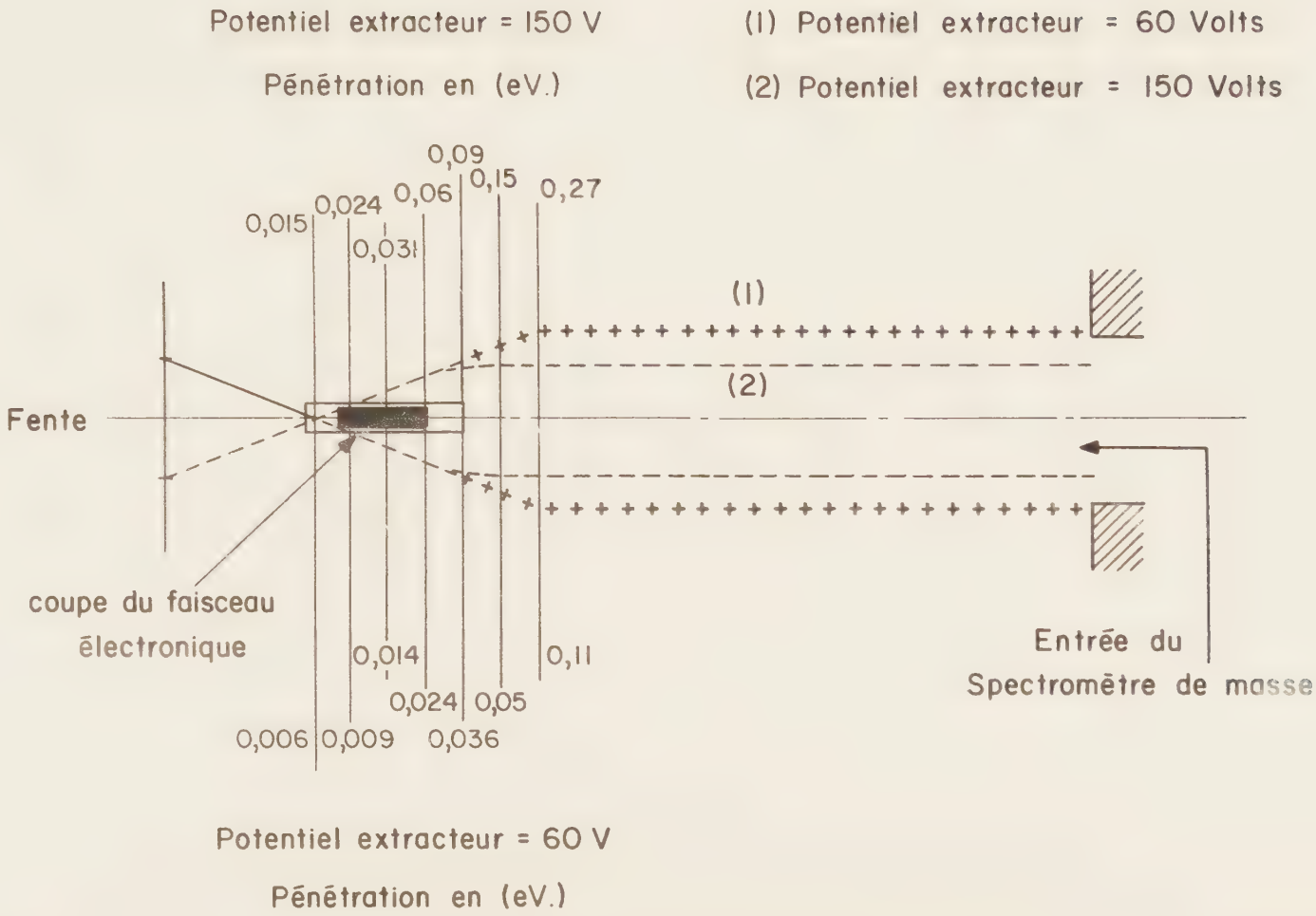


Fig. 12

rons, dû à la différence entre le potentiel de la chambre et le potentiel de la face d'entrée du spectromètre.

Une seconde alimentation stabilisée permet de porter le point milieu du filament de tungstène à un potentiel négatif par rapport à la chambre de collisions. Les fentes 3, 4 et [illegible] ont du même potentiel que la chambre, on fait ainsi apparaître le potentiel d'accélération des électrons avant leur entrée dans la chambre de collisions.

Tous les autres potentiels sont référés au point [illegible] filament. Ce dernier a été chauffé en courant alternatif pure ou courant continu avec un égal succès. Les potentiels appliqués sur les plaques collectrices d'électrons sont de 25 eV. [illegible] d'entrée, de sortie et grille sont polarisés de [illegible] obtenir un faisceau d'électrons dont l'énergie [illegible] environ 1 eV. La [illegible] est portée à un potentiel légèrement négatif par rapport à [illegible] cour. Cette polarisation négative permet de réduire la pénétration des lignes de potentiels dues à la lentille 3, dans l'espace entre les fentes 1 et 2.

2.4 Le filtre de masse

La discrimination des ions est effectuée par un spectromètre quadrupolaire. Proposé et mis au point par Paul et ses collaborateurs (84, 85) en 1953, ce type de spectromètre a fait l'objet de nombreux travaux (89, 90, 91). Une excellente revue a été publiée récemment par Dawson et Whetten (92).

2.4.1 Principe du spectromètre quadrupolaire

Le quadrupôle est constitué de quatre électrodes parallèles électriquement reliées deux à deux, les électrodes portées à un potentiel identique se font face.

Une tension continue (U) et une tension alternative (V cosωt) sont appliquées entre les jeux d'électrodes. Le champ quadrupolaire ainsi créé présente des lignes de potentiels hyperboliques. C'est théoriquement le profil qu'il convient de donner aux électrodes.

Si z est l'axe longitudinal du quadrupôle et x, y, les axes transverses, les équations donnant le mouvement d'un ion de masse M dans le quadrupôle de rayon r_0 s'écrivent

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2}(U + V\cos\omega t)x = 0 \qquad (11)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2}(U + V\cos\omega t)y = 0 \qquad (12)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \qquad (13)$$

En posant : $a_x = a_y = a$; $a = $ [illegible]

$q_x = q_y = q = \frac{[illegible]}{M \omega^2 r_0^2}$

Les équations (11) et (12) s'écrivent en prenant [illegible] la variable :

$$\frac{d^2 u}{d \xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)\, u = 0 \qquad (14)$$

c'est la forme canonique de l'équation de Mathieu dont la solution peut s'écrire

$$u = \alpha' e^{\mu\xi} \sum_{[illegible]}^{n} C_{2n}\, e^{2in\xi} + \alpha'' e^{-\mu\xi} \sum_{[illegible]} C_{2n}\, e^{[illegible]} \qquad ([illegible])$$

Les solutions sont stables (u fini, quand $\xi \to \infty$) ou [illegible] ($u \to \infty$) selon que μ est imaginaire pur ou non ([illegible] et β [illegible] entier ou non.

Lorsque [illegible] l'équation (15) [illegible]

$$[illegible] \qquad (16)$$

où les constantes [illegible] dépendent des [illegible] de a et q.

Il [illegible] d'établir un diagramme d[illegible] en fonction [illegible] d'un ion doit être "st[illegible]" suivant les 2 axes x et y. Les domaines de stabilité [illegible] donc les régions de [illegible] suivant :

A la figure 13a ont été portées les domaines de stabilité suivant $x(a<0)$ et suivant $y(a>0)$. On peut remarquer qu'il y a superposition autour de l'origine. Cette région de stabilité (transmission des ions) est agrandie (Fig. 13b). C'est ce diagramme qui est couramment utilisé pour définir le fonctionnement d'un quadrupôle.

a et q sont des fonctions de M, ω, r_0, V et U où r_0 et ω sont des constantes géométrique et électrique.

Une masse M donnée ne sera donc transmise que pour un choix convenable de U et V, tel que le point de fonctionnement (a, q) se situe à l'intérieur du diaphragme de stabilité. On peut procéder de la façon suivante :

V est choisi tel que $q = 0,706$ (cf. Fig. 13b) pour la masse M à transmettre. Toute variation de U permet alors de se déplacer sur un axe vertical passant par le sommet du diagramme (axe OO'). Lorsque U croît à partir de 0, a croît et tend vers la valeur limite $a_0 = 0,23699$, correspondant au sommet C du diagramme. Au cours de cette variation, le domaine de stabilité se restreint et la résolution s'améliore jusqu'en C où elle tend vers l'infini.

2.4.2 Propriétés du quadrupôle utilisé

Le quadrupôle possède des électrodes hyperboliques dont les avantages ont été décrits par Brubaker (99). Ces électrodes sont en acier inoxydable. Leur longueur est de 1,05 m; le rayon r_0 est de 2 cm. Les diamètres des ouvertures d'entrée et de sortie du spectromètre sont respectivement de 1 cm et de 4 cm.

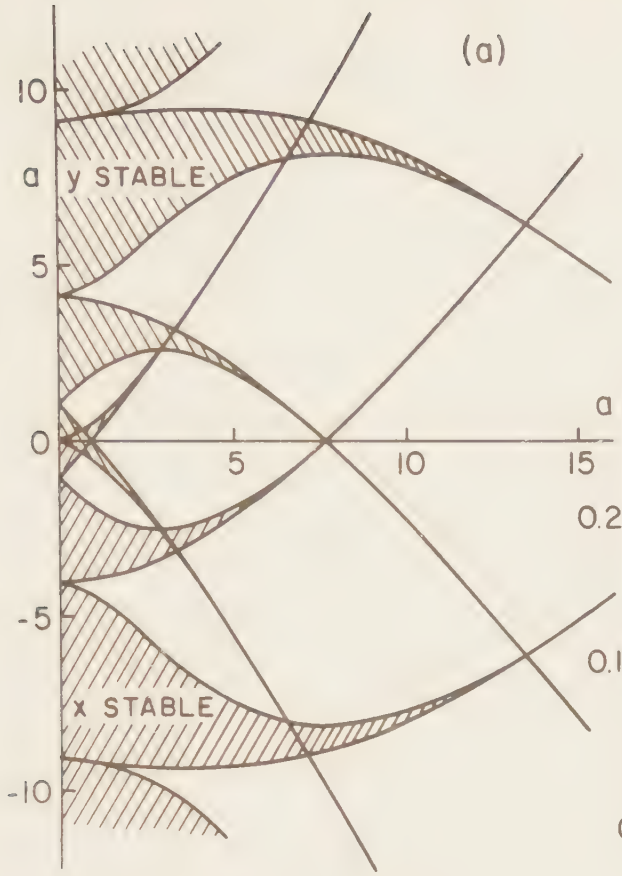


Diagramme de stabilite (a,q)
de l'equation de Mathieu
selon x et selon y

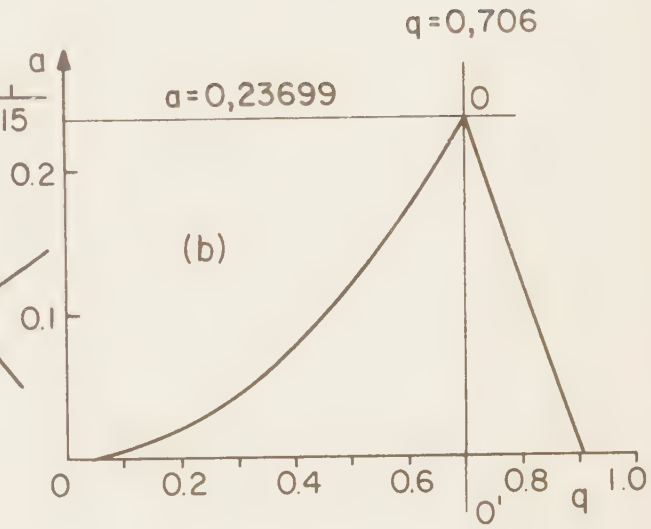
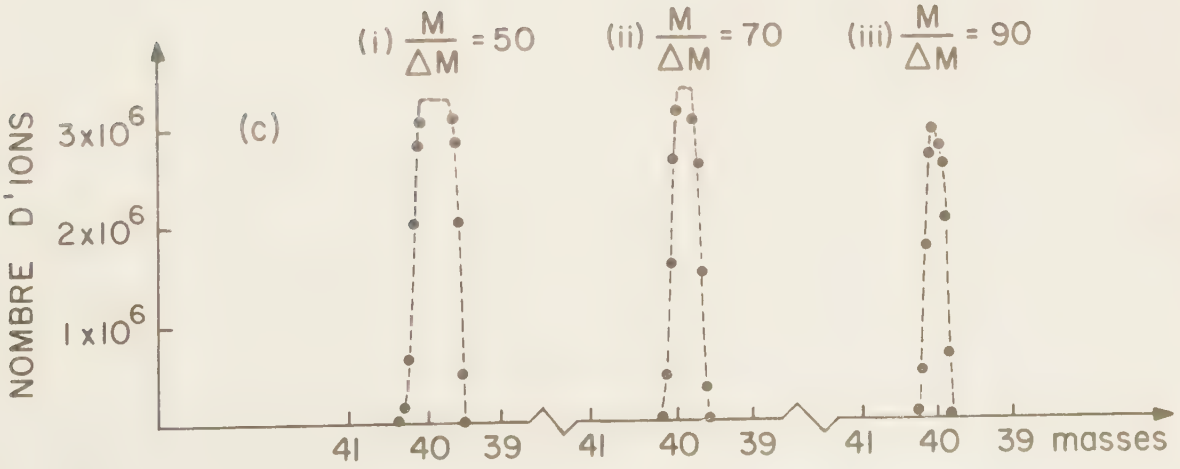


Diagramme de stabilite
pour le quadrupole.



Pics de l'Argon

Fig. 13

Les électrodes sont montées sur trois supports par l'intermédiaire d'isolants de céramique. Le profil des électrodes et leur alignement sont précis à 1/100 mm près, la précision mécanique influence en effet de façon importante les performances de l'appareil (38).

La fréquence du potentiel alternatif (V cos ωt) est de 1 MHz. Cette tension alternative est fournie par un circuit résonnant dont la description est donnée en annexe A$_1$. La tension continue est fournie indépendamment, sans asservissement du niveau continu au niveau alternatif. En effet, le rôle du quadrupôle est ici celui d'un filtre de masse plutôt que celui d'un spectromètre de masse.

Lorsque le point de fonctionnement a été choisi pour un gaz donné de masse M, il n'est plus varié tant que dure l'étude de ce gaz. Il est donc inutile d'asservir le niveau continu au niveau alternatif.

Etant donné le rôle assigné au quadrupôle, nous n'avons effectué qu'une étude limitée des propriétés de l'appareil.

La première caractéristique qui nous intéresse ici c'est que la transmission (conventionnellement définie comme le nombre d'ions transmis relativement au nombre d'ions injectés et qui est d'autant plus grande que l'ouverture d'entrée est petite) sous la sensibilité, que l'on peut définir comme le produit de la transmission par la surface d'entrée. Cette sensibilité sera d'autant plus grande à résolution modérée que l'ouverture d'entrée sera grande.

La seconde caractéristique est la résolution. Il nous suffit qu'elle soit telle que seuls les ions étudiés soient transmis. Ainsi pour l'argon, il suffit d'avoir un rapport $\frac{M}{\Delta M}$ égal à 40. Si à cette

valeur de la résolution correspond la sensibilité maximale de l'appareil le fonctionnement du quadrupôle est idéal.

La figure 13c présente les pics d'argon enregistrés pour différentes valeurs du potentiel continu U correspondant à des valeurs de la résolution ($\frac{M}{\Delta M}$) égales à (i) 50, (ii) 70 et (iii) 90. L'amplitude des pics (i) et (ii) est l'amplitude maximale qu'il est possible d'obtenir avec l'appareil. L'allure de (i) est d'ailleurs l'allure trapézoïdale classique qui correspond à la sensibilité maximale. Par contre, le pic (iii) présente l'allure triangulaire liée à la baisse de sensibilité observée lorsque la résolution augmente.

Pour bien préciser le sens de ces mesures, rappelons qu'elles sont obtenus avec un faisceau d'ions incidents dont la largeur peut atteindre 1 cm. Le fait que l'on atteigne le maximum de sensibilité avec une résolution de l'ordre de 70, constitue nous semble-t-il une remarquable performance. Le nombre d'ions transmis est alors de 3, millions par seconde.

Les valeurs des potentiels appliqués sont données par les expressions suivantes :

$$V = 14,436 \times M \times f^2 \times r_0^2 \qquad (17)$$

$$U = 2,42 \times M \times f^2 \times r_0^2 \qquad (18)$$

où f est la fréquence en MHz et où r_0 est en cm.

La puissance dissipée en radiofréquence est

$$P = 6,5 \times 10^{-4} \times c \times M^2 \times f^2 \, r_0^4 / Q \qquad (19)$$

avec c capacité présentée par le circuit résonnant ($\sim$ 200 pF)

Q facteur de qualité du circuit résonnant ($600 > Q > 150$). La valeur de Q diminue lorsque la tension appliquée devient importante.

Pour pouvoir éliminer un ion dont la masse est voisine de la masse M étudiée, il est nécessaire de le faire séjourner un certain temps dans le champ quadrupolaire. La valeur limite du potentiel d'accélération des ions avant leur entrée dans le quadrupôle est alors donnée par :

[illegible]

soit dans le cas de l'argon, pour une résolution de 50

$$V_{max} = 340 \text{ volts}.$$

La valeur retenue pour le potentiel extracteur ($V_{ex} = 150$ volts) est parfaitement compatible avec cette condition.

Enfin, l'énergie radiale autorisée pour une transmission à 100% des ions entrant au voisinage immédiat de l'axe (distance inférieure ou égale à 1 mm) est :

$$E_r < V/30 \quad (M/\Delta M) \qquad (1)$$

Toujours dans le cas de l'argon, on a :

$$E_r < 1{,}5 \text{ volts}.$$

Or, nous avons vu que l'énergie radiale des ions injectés dans le spectromètre est inférieure ou égale à 0,1 volt. Cette propriété explique en partie l'excellente sensibilité de l'appareil.

Le tableau suivant donne les valeurs de D, V et F relatives aux gaz étudiés.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
[illegible]	4,003	20,183	39,944	83,8	131,3
[illegible]	19,0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4034	7503
[illegible]	[illegible]	7,5	30	130	320

- La puissance P est calculée pour Q = 150
- V est la valeur "Terre-valeur de pointe" de la tension alternative.

2,5 La chaîne de comptage

Le rôle de la chaîne de comptage est d'assurer le comptage individuel des ions incidents. Elle se compose de cinq éléments principaux.

- Le multiplicateur d'électrons
- le préamplificateur
- L'amplificateur
- Le discriminateur
- [illegible]

2.5.1 Le multiplicateur d'électrons

C'est un multiplicateur de type Allen[illegible] réalisé et déjà utilisé par Marchand, Paquet et Marmet[illegible]. Ce multiplicateur comporte 14 étages, chaque étage étant constitué d'une dynode d'acier inoxydable recouverte d'une feuille d'Ag - Mg. Des électrodes latérales évitent la fuite d'électrons secondaires, phénomène susceptible d'entraîner une baisse d'efficacité.

A la sortie du quadrupôle, l'énergie des ions n'est que de 150 eV. La première dynode, portée à -3 KV permet de les accélérer et d'obtenir un bon rapport électrons réémis sur ions incidents. Cette accélération a aussi pour effet de focaliser intégralement les ions sur cette première dynode, ce qui est réalisé lorsque l'accélération est de l'ordre de 3 KV.

Enfin, à l'avant de cette première dynode, une grille portée à un potentiel plus négatif empêche les électrons secondaires de se diriger vers le quadrupôle. Lorsque la tension totale aux bornes du multiplicateur est de 3 KV, la tension entre deux dynodes est de l'ordre de 200 volts et permet d'obtenir un gain par étage de l'ordre de [illegible]. Ceci conduit à un gain total de l'ordre de $10^{[illegible]}$. La distribution d'amplitude d[illegible]

Le multiplicateur est monté sur une base mobile. On peut ainsi régler sa position de l'extérieur de façon à obtenir un maximum d'efficacité.

2.5.2 Le préamplificateur

Il s'agit pour l'essentiel d'un circuit intégré ([illegible]) de la marque Fairchild dont les caractéristiques sont les suivantes.

- Capacité d'entrée du circuit intégré : 2 pF
- Capacité d'entrée après montage : 15 pF

  Cette faible valeur permet d'obtenir des impulsions de l'ordre de 10 mV à l'entrée lorsque le gain du multiplicateur est 10^6.

- Gain de l'ordre de 1
- Temps de montée < 3 nanosecondes
- Bruit d'entrée < 100 µV
- Constante de temps à la sortie du préamplificateur < 30 nanosecondes.

L'amplitude la plus probable des impulsions à la sortie est de 100 mV.

2.5.3 Amplificateur et discriminateur

De marque "E, G and G" ces deux éléments s'adaptent directement sur l'analyseur multicanaux.

L'amplificateur permet une amplification de 4^n, réglable à volonté, pour n = 1, 2, 3, 4, par branchement d'éléments successifs. Un seul élément est ici nécessaire pour donner aux impulsions une amplitude la plus probable de 400 mV, supérieure à la valeur minimale requise à l'entrée du discriminateur. Le discriminateur fournit à l'analyseur des impulsions d'égale amplitude (2,5 Volts), de forme carrée et de durée de 30 ns.

2.5.4 L'analyseur multicanaux

De marque "Nuclear Enfance" cet analyseur présente des caractéristiques remarquables qu'il convient de décrire brièvement, celles-

influençant directement le mode opératoire choisi.

Le nombre de canaux disponibles est variable de 128 à 4096. La durée de comptage par canal est réglable de 5 µs à 1 s. En début, en fin de balayage, et à chaque saut de canal, l'analyseur peut fournir à l'extérieur des impulsions qui permettent de réaliser une parfaite synchronisation de balayage entre l'analyseur et les autres éléments du montage.

L'analyseur comporte quatre groupes de deux mémoires, et permet aussi bien des enregistrements dans ces différents groupes que des "transferts" d'un groupe à l'autre, en fonctionnement ou à l'arrêt. Différentes opérations sont possibles entre les mémoires, ou à l'intérieur d'une seule, soit manuellement, soit automatiquement :

- addition et soustraction
- multiplication et division
- dérivation et intégration
- lissage des courbes expérimentales.

Certaines opérations peuvent être automatiquement combinées. Le couplage de l'analyseur à un télescription permet l'enregistrement des données numériques sur bandes perforées et la réintroduction ultérieure de cette information dans l'analyseur. Un tel système s'est révélé très pratique lors de l'analyse des résultats expérimentaux.

CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES

La procédure la plus communément employée dans notre type d'expérience jusqu'à ces dernières années consistait à effectuer un lent balayage en énergie dans la région étudiée. Par balayage lent on considère des balayages d'une durée supérieure à environ 15 mn. Cependant, pour éviter l'obtention de structures parasites, cette procédure suppose l'absence rigoureuse de toute variation de paramètre au cours de l'enregistrement. Ceci est évidemment irréalisable et cette technique est de ce fait peu sensible et peu sûre.

A un balayage unique lent, nous avons substitué ici une succession automatique de balayages très rapides, technique propre à éliminer les défauts dont on vient de parler. Après avoir décrit la procédure utilisée, on examinera l'effet résultant des diverses instabilités résiduelles.

3.1 Procédure expérimentale

Un diagramme de fonctionnement est donné à la figure 14. Lorsque les réglages des différents éléments du montage ont effectués, la

Chapitre III

CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES

La procédure la plus communément employée dans notre type d'expérience jusqu'à ces dernières années consistait à effectuer un lent balayage en énergie dans la région étudiée. Par balayage lent on considère des balayages d'une durée supérieure à environ 15 mn. Cependant, pour éviter l'obtention de structures parasites, cette procédure suppose l'absence rigoureuse de toute variation de paramètre au cours de l'enregistrement. Ceci est évidemment irréalisable et cette technique est de ce fait peu sensible et peu sûre.

A un balayage unique lent, nous avons substitué ici une succession automatique de balayages très rapides, technique propre à éliminer les défauts dont on vient de parler. Après avoir décrit la procédure utilisée, on examinera l'effet résultant des diverses instabilités résiduelles

3.1 Procédure expérimentale

Un diagramme de fonctionnement est donné à la figure 14. Lorsque les réglages des différents éléments du montage sont effectués, la

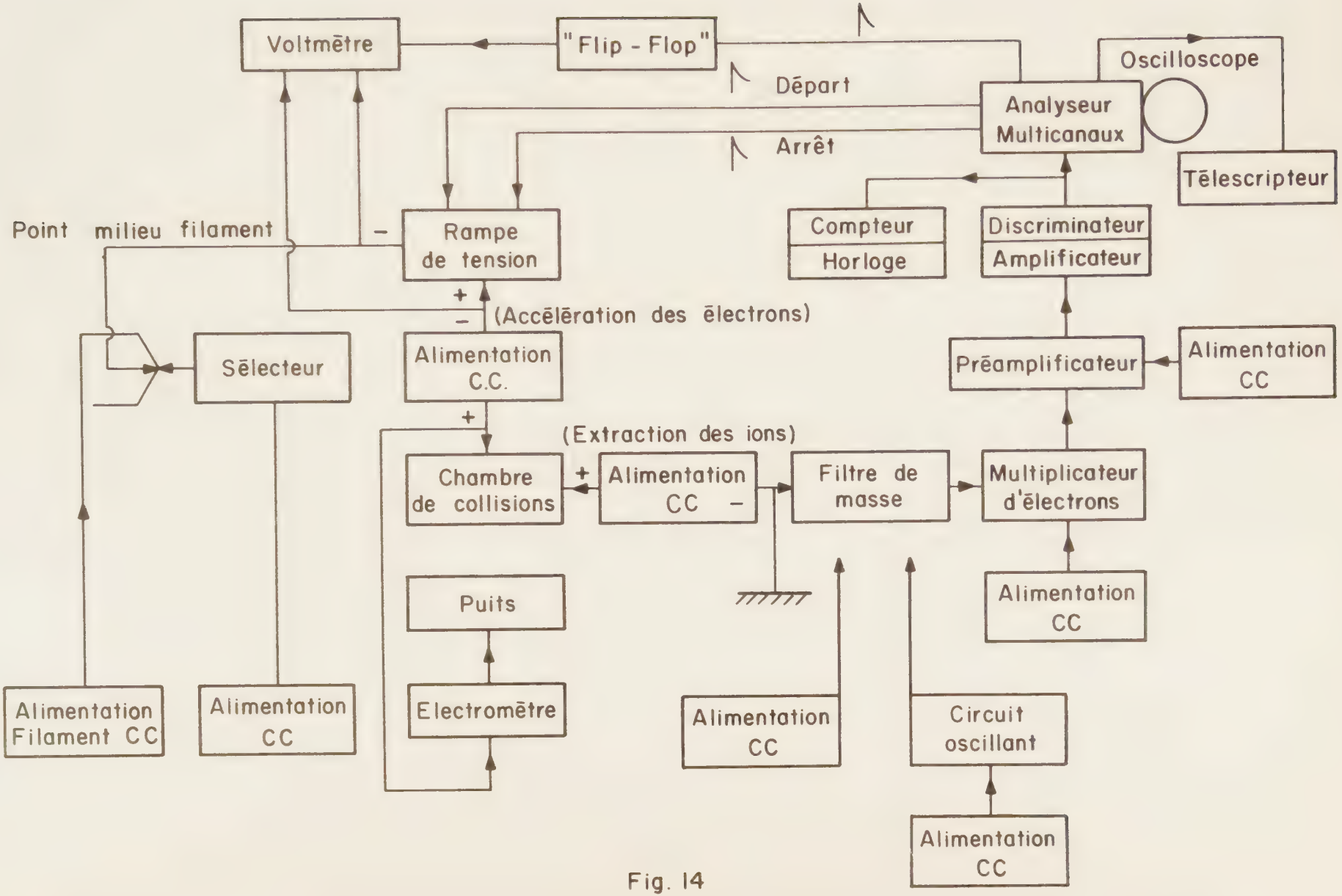

Voltmètre
"Flip - Flop"
Oscilloscope
Départ
Analyseur Multicanaux
Arrêt
Télescripteur
Point milieu filament
Rampe de tension
Compteur
Horloge
Discriminateur
Amplificateur
(Accélération des électrons)
Sélecteur
Alimentation C.C.
Préamplificateur
Alimentation CC
(Extraction des ions)
Chambre de collisions
Alimentation CC
Filtre de masse
Multiplicateur d'électrons
Puits
Alimentation CC
Alimentation Filament CC
Alimentation CC
Electromètre
Alimentation CC
Circuit oscillant
Alimentation CC

Fig. 14

procédure type est la suivante.

L'alimentation stabilisée qui fournit l'accélération ($V_{acc.}$) des électrons est réglée de façon à leur communiquer une énergie légèrement inférieure à celle désirée. Cette alimentation polarise le point milieu filament (i.e. le point d'énergie zéro des électrons) à travers une rampe de tension (V_{-}) qui pour t = o est au zéro. Le schéma de cette rampe est en annexe A .

Quand débute le balayage à l'analyseur, l'impulsion émise par celui-ci, déclenche la rampe de tension. La montée de cette tension est rigoureusement linéaire et coincide avec le balayage des N canaux de l'analyseur. L'impulsion émise par l'analyseur au $N^{ème}$ canal, provoque la remise au zéro de la rampe dans un temps inférieur à 5 ms, soit le temps donné à l'analyseur pour revenir au 1^{er} canal. Puis le processus recommence indéfiniment.

On peut ainsi communiquer aux électrons une variation d'énergie linéaire, réglable en amplitude et répétitive. Il s'ensuit des variations répétitives dans le courant d'ions, variations dues aux propriétés physiques du gaz étudié, et liées uniquement à l'énergie des él[illegible]

A chaque balayage, le nombre d'ions créé sur le "segment" d'énergie correspondant à un canal (exemple : station par canal 5ms, segment d'énergie par canal 30 meV) vient s'ajouter au nombre déjà emmagasiné en mémoire dans ce canal. Une durée de fonctionnement de plusieurs heures, voire de plusieurs jours, permet de la sortie du métre

en évidence de très faibles variations de la courbe de section efficace.

Nous avons résumé ci-dessous les valeurs caractéristiques des principaux paramètres du montage expérimental :

- température de la source : [illegible]
- température des pièges : $-80^{\circ}C$
- pression dans le four : de 30 à 300 µ
- pression du faisceau dans la chambre d'ionisation : de [illegible] à 410^{-4} Torr
- courant d'électrons (mesuré après passage dans la chambre) : 2×10^{-8} A
- résolution du filtre de masse : $\frac{M}{\Delta M} \geq M$
- efficacité du filtre de masse et du détecteur : $\simeq 100\%$
- tension aux bornes du multiplicateur d'électrons : 3000 volts
- taux de comptage par seconde : $3\ 10^{6}$ ions
- vitesse de balayage : de 5 à 25 mn par canal
- nombre de canaux utilisés : de 128 à 512
- durée totale d'un balayage : de 0,6 à 12 s
- variation de la tension par canal : 10 meV au seuil d'ionisation, de 24 à 30 meV [illegible]

3.2 Sensibilité et fiabilité de l'appareil

Si en théorie, la sensibilité d'une telle méthode est sans limite, en réalité les effets instrumentaux vont nous imposer des limites qu'il importe de connaître sous peine d'enregistrer des spectres "instrumentaux".

On peut distinguer trois types d'effets parasites :

. Les dérives lentes, de caractère ou aléatoire ou

Les variations rapides et aléatoires

. Les variations systématiques liées au balayage.

3.2.1 Les dérives lentes de caractère aléatoire ou systématique

On pourra estimer qu'une dérive est lente lorsque sa durée dépasse la durée de 10 balayages. Les principales causes de ces dérives peuvent être les variations thermiques, de l'appareillage ou de la source, d'éventuelles variations de charges de surface résiduelles, des variations purement électroniques.

Quelle qu'en soit la cause, leur effet est de déplacer les structures étudiées et, en définitive, est comparable à un accroissement de la distribution en énergie du faisceau d'électrons. L'obtention d'une bonne résolution en énergie rend donc impérative la limitation de ces dérives à un niveau compatible avec la distribution effective du faisceau électronique.

Par enregistrement d'une structure bien définie, à intervalles de temps égaux, nous avons déterminé la limite de telles dérives comme étant inférieure à 30 meV pour 100 heures de fonctionnement.

3.2.2 Les variations rapides et aléatoires

On entend par variations rapides, des variations dont la durée est de l'ordre d'un balayage. Ces variations peuvent être dues à de multiples causes : variations rapides du débit du faisceau atomique, de la vitesse de

pompage, de l'efficacité du filtre de masse, du multiplicateur d'électrons, parasites extérieurs. Toutes ces variations peuvent créer au cours d'un unique balayage une structure aléatoire ou "bruit".

Nous nous sommes attachés à réduire les bruits proprement instrumentaux à un niveau inférieur à celui du bruit statistique résultant de l'utilisation d'un gaz comme cible.

Une précaution supplémentaire consiste à opérer ce balayage rapide. De cette façon, une fluctuation accidentelle brève, même capable de perturber à 100% la courbe résultant d'un balayage individuel n'affecte que dans une très faible proportion le résultat final.

Pour que l'effet soit négligeable, il suffit que le nombre d'ions compté par canal et par balayage individuel soit inférieur au bruit statistique attendu en fin d'enregistrement. L'amplitude de ce bruit est déterminée pour chaque enregistrement.

3.2.1 Les variations systématiques liées au balayage

Ce sont les plus dangereuses car elles sont susceptibles de créer des structures dans les courbes de section efficace.

La première variation systématique est celle du courant d'électrons. Ceci résulte de la variation de focalisation accompagnant la variation d'énergie d'accélération. Cette variation peut passer ici de 1 à 3% selon la région étudiée. Elle est assez linéaire, tout au moins régulière ce qui la rend ici sans danger. En effet, la courbe de section efficace "globale" du gaz aux laquelle nous étudions les structures fines, présente

elle aussi une variation régulière mais non linéaire. Il nous importe peu que cette allure globale soit légèrement modifiée par une faible variation du courant d'électrons au cours du balayage.

Le second élément à examiner est la rampe de tension. A l'oscilloscope, celle-ci ne présente aucune irrégularité. Cependant, il suffit d'un très faible défaut pour affecter des courbes dont l'enregistrement s'étend sur plusieurs jours.

Le dernier élément à examiner est l'analyseur multi-canaux lui-même. Celui-ci doit en effet demeurer dans chaque canal des temps rigoureusement égaux sous peine de faire apparaître une structure artificielle.

En dernier ressort, seule l'expérience sur un gaz nous a permis de connaître les limites de l'appareil. Un comptage total de quelques 10 milliards d'ions par canal, étalé sur environ une semaine permet de faire sortir du bruit de fond, sur l'échelle de 5 ms/canal, un signal reproductible quelle que soit la région ou le gaz étudié.

Il semble que ceci soit imputable à l'analyseur et résulte d'une variation de caractéristiques des transistors utilisés, dans certains canaux, ce qui en fait est à la limite des spécifications du constructeur. Cette difficulté, qui se traduit par une variation d'un temps d'arrêt par canal de quelques parties par 100.000 sur l'échelle de 5 ms/canal, voit son influence réduite lorsque l'on augmente la durée de l'arrêt par canal.

En conclusion, on peut remarquer que les divers impératifs, à la limite contradictoires, rendent nécessaire un compromis. L'enregistrement d'une courbe a rarement dépassé 4 jours. Le plus fort taux de comp-

tage lors d'une étude a été de 6 milliards d'ions par canal. Le rapport des structures observées au fond (dû au continuum d'ionisation) a été au minimum de l'ordre de 1/10000. Dans ces limites, en temps et en sensibilité l'appareil est extrêmement fiable.

3.3 Mesure de la distribution efficace

La connaissance de la distribution en énergie du faisceau d'électrons fourni par la source est indispensable à l'analyse approfondie des spectres expérimentaux. Les phénomènes naturels ne sont vus qu'à travers la distribution expérimentale et ceci peut conduire à de profondes modifications de la forme "naturelle" de ces phénomènes.

On a, a priori, établi une distinction entre la distribution en énergie délivrée par le sélecteur et la distribution efficace, réellement responsable des spectres observés, après intégration de tous les facteurs d'élargissement.

Les différents facteurs contribuant à l'élargissement de la distribution du sélecteur sont les suivants :

- Effet doppler dû à l'agitation thermique des gaz rares. Cet effet est ici peu sensible et sera négligé.

- Effet d'éventuelles charges d'espace. Les précautions prises, et le fait qu'au cours de plusieurs mois [illegible]

élargissement anormal ne soit apparu, autorisent à penser que cet effet est faible.

- Effet du potentiel d'extraction des ions (V_{ex}) dont la pénétration dans la région du faisceau présente une inhomogénéité de 40 à 50 meV lorsque V_{ex} = 150 volts.

- Effet des dérives lentes que nous avons déjà discuté.

C'est évidemment la mesure de la distribution efficace qui nous intéresse. On y a procédé de façon indirecte.

Lorsque l'on considère un phénomène P, linéaire en fonction de l'énergie des électrons, et que l'on convolue la courbe P = f (énergie) par une distribution donnée D, la dérivée seconde de la courbe convoluée restitue intégralement la distribution D (le résultat est le symétrique de D par rapport à l'axe vertical passant par le sommet de cette dérivée seconde).

Or la loi de seuil de l'hélium présente des caractéristiques voisines. La section efficace d'ionisation de l'hélium au voisinage du seuil varie en fonction de l'énergie suivant une loi en puissance :

$$I = (E - E_{seuil})^{1,127} \qquad \text{(d'après Wannier)} \quad (1)$$

Le résultat de la convolution (à l'ordinateur) de cette loi de seuil par différentes distributions est représenté à la fig. 15 où chaque colonne est relative à une distribution. La forme de la distribution dans la troisième colonne est celle calculée théoriquement (79, 80). Outre

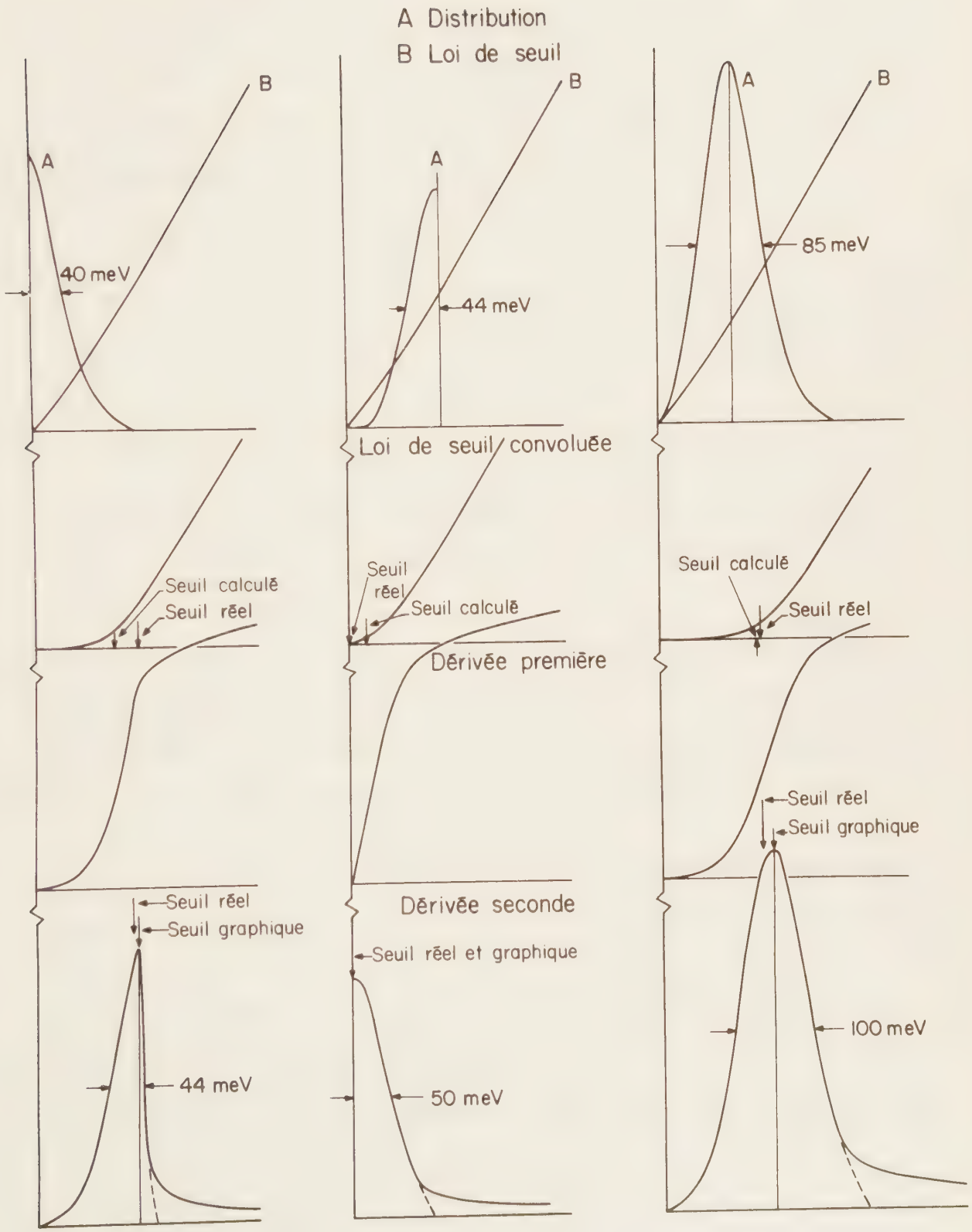

A Distribution
B Loi de seuil
A
B
40 meV
Seuil calculé
Seuil réel
Seuil réel
Seuil graphique
44 meV
A
B
44 meV
Loi de seuil convoluée
Seuil réel
Seuil calculé
Dérivée première
Dérivée seconde
Seuil réel et graphique
50 meV
A
B
85 meV
Seuil calculé
Seuil réel
Seuil réel
Seuil graphique
100 meV

Fig. 15

la distribution (A), on trouve dans chaque colonne la loi de seuil de l'hélium (B), la convolution de (B) par (A), la dérivée première et la dérivée seconde de la courbe convoluée. Les différentes courbes ne sont pas normalisées entre elles.

On peut constater que :

a- la dérivée seconde fournit une bonne image de la distribution initiale, après exclusion de la queue due à la nature non linéaire de la loi de seuil.

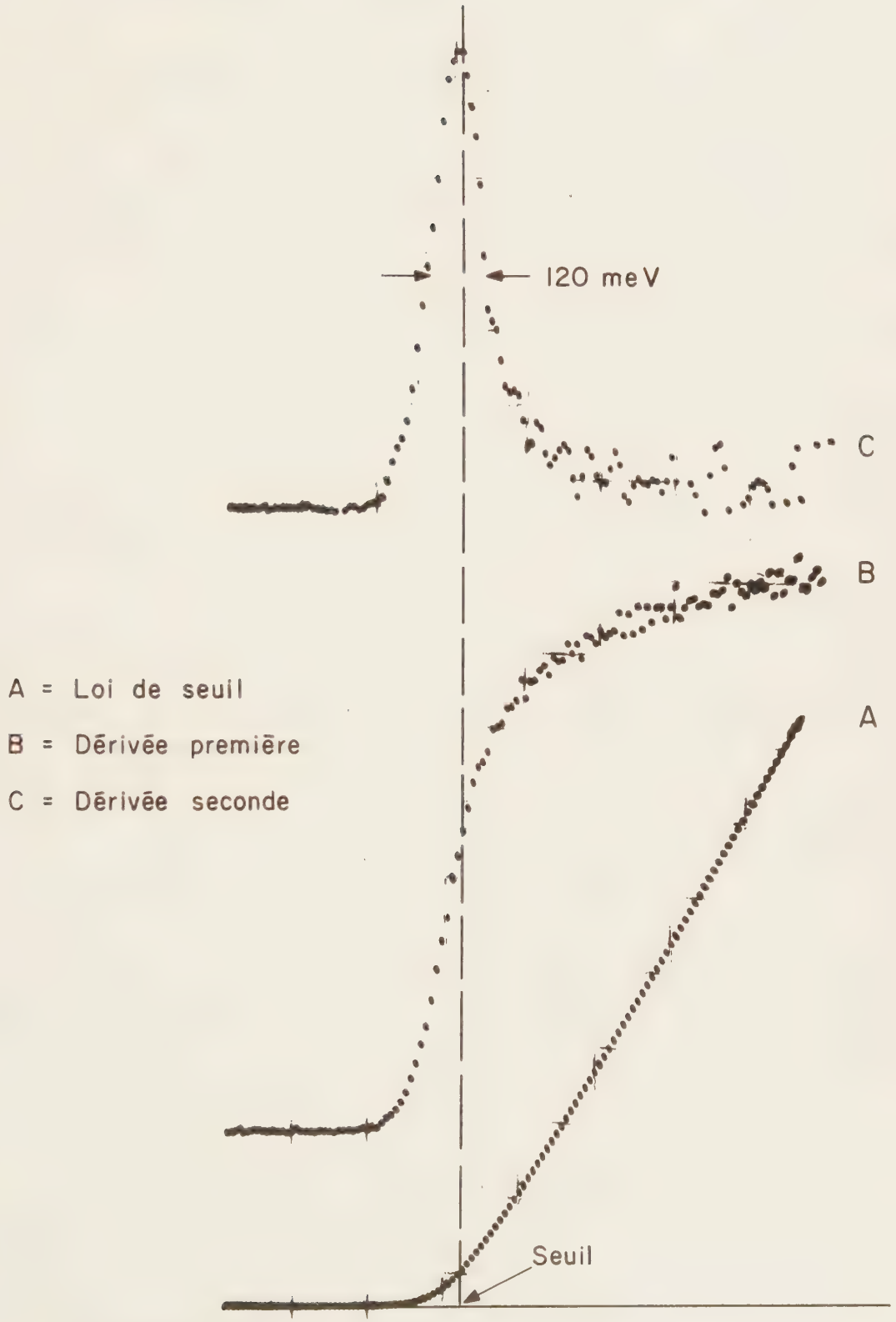
b- cette dérivée est légèrement plus large à mi-hauteur que la distribution intiale (ici l'effet d'élargissement est de 15 meV environ). Il est facile en pratique de tenir compte de cet effet artificiel.

Lors de l'étude de chaque gaz on a ainsi procédé à différents enregistrements de la loi de seuil de l'hélium. Ces enregistrements, d'une durée de l'ordre de 24 heures permettent de tenir compte de tous les facteurs d'élargissement, y compris les dérives.

A la Fig. 16, on peut reconnaître une courbe expérimentale au seuil de l'hélium (a), la dérivée première (b) et la dérivée seconde (c).

La largeur à mi-hauteur de la dérivée seconde (distribution [illegible]) est de 120 meV, ce qui conduit à une largeur de la distribution efficace de l'ordre de 100 meV. Rappelons que cette valeur est obtenue lorsque le courant dans le puits est de $2 . 10^{-8}$ A.

Il est possible, à partir du résultat expérimental de rendre compte approximativement des différents effets d'élargissement.



COURBE D'IONISATION AU SEUIL DE L'HELIUM

Fig. 16

La figure 17 permet de mettre ces effets en évidence (il s'agit ici de calculs effectués à l'ordinateur) :

- La distribution 1 a une largeur de 90 meV.

- Pour tenir compte de l'inhomogénéité de potentiel créée par le potentiel extracteur (V_{ex} = 150 volts), on convolue 1 par une distribution dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 50 meV. Le résultat constitue la distribution 2. On voit que l'effet d'élargissement est faible ($\simeq$ 10 meV) et conduit à la distribution efficace de 100 meV.

Ceci a été vérifié expérimentalement. Lorsque le potentiel extracteur passe de 150 volts à 50 volts, la réduction expérimentale de la distribution est inférieure à 10 meV.

- La distribution 4 résulte de la convolution d'une loi de seuil de l'hélium par 2. Deux dérivations successives et une symétrie par rapport à l'axe vertical conduisent à 4 dont la largeur à mi-hauteur est de 170 meV environ.

- La distribution 3 résulte d'une même procédure, lorsque le potentiel extracteur V_{ex} est ramené à 0 volt.

On a cherché à déduire de ces valeurs la largeur de la distribution intrinsèque du sélecteur. Cette largeur est celle de 1 moins les effets de dérive. Ceux-ci étant estimés à 15 meV en moyenne on aboutit à une distribution du sélecteur de 75 meV.

Une mesure brève, menée avec un faible potentiel extracteur (50 volts) conduit effectivement à une valeur de cet ordre.

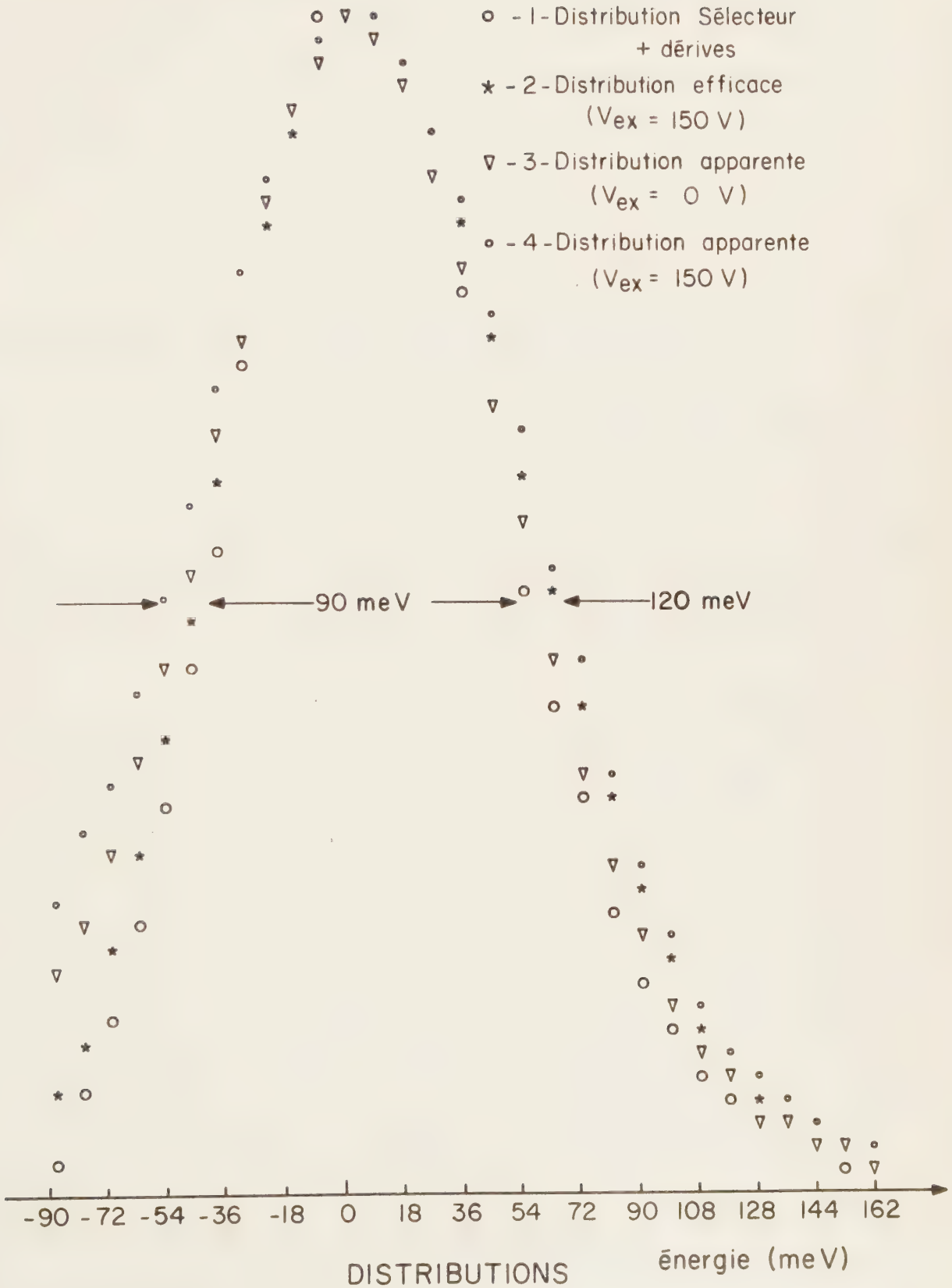

o - 1 - Distribution Sélecteur + dérives
* - 2 - Distribution efficace (Vex = 150 V)
∇ - 3 - Distribution apparente (Vex = 0 V)
o - 4 - Distribution apparente (Vex = 150 V)
90 meV
120 meV
-90 -72 -54 -36 -18 0 18 36 54 72 90 108 128 144 162
DISTRIBUTIONS
énergie (meV)

Fig. 17

La valeur théorique calculée par Roy (80) pour des électrons de 1 eV est ici de 44 meV. L'écart est en partie dû au fait que l'obtention d'un courant important ($\simeq 10^{-7}$ A à la sortie du sélecteur) nécessite une énergie supérieure, probablement de l'ordre de 1,5 eV.

3.4 Calibration en énergie des courbes expérimentales

La présence de potentiels de contact interdit toute détermination rigoureuse de l'énergie des électrons, directement à partir des tensions lues aux voltmètres. La seule façon précise de déterminer la position en énergie d'un phénomène consiste à la localiser relativement à un phénomène physique dont la position est bien connue et l'enregistrement facile.

Ici encore nous nous sommes servis du seuil de l'hélium dont la position est bien connue grâce à la spectroscopie optique (24,58 eV). Deux méthodes ont été indifféremment utilisées pour déterminer la position du seuil sur les courbes expérimentales. La première consiste à rechercher cette position par un calcul à l'ordinateur (12). La seconde consiste tout simplement à prendre pour seuil le maximum de la dérivée seconde de la loi de seuil. Ceci est très rapide puisqu'il s'agit d'opérations réalisables sur l'analyseur multicanaux. A la figure 15, nous avons porté les positions des seuils réels, calculés et "graphiques" (dérivée seconde). On peut voir que les seuils calculés et graphiques encadrent la position réelle à moins de 15 meV.

On peut ainsi atteindre une grande précision dans la détermination du seuil.

Un problème toutefois subsiste. L'enregistrement d'une loi de seuil après celui d'une autre courbe est tributaire d'une quelconque dérive. Lors de l'étude de l'hélium, l'enregistrement de la loi de seuil et celui du phénomène étudié ont donc été rendus simultanés de la façon suivante.

A la tension d'accélération V_a et à la tension de rampe V_r, on ajoute une tension V_s dont la valeur est approximativement la valeur de l'écart d'énergie entre le seuil et la région étudiée. En début de balayage, la tension totale $V_a + V_s + V_r$ est celle nécessaire à l'étude entreprise. Au milieu du balayage la tension V_s est soudain éliminée. La tension résiduelle $V_a + V_r$ est alors celle qui permet l'enregistrement de la loi de seuil. Ceci s'effectue simplement à l'aide d'un relais mécanique, conduit par une horloge électronique, qui permet l'introduction ou l'effacement de la tension V_s. L'opération est évidemment répétée à chaque balayage et après plusieurs heures de fonctionnement, on obtient sur l'écran oscillographique de l'analyseur, une courbe en deux sections. La première donne le spectre étudié, la seconde la loi de seuil (Fig. 18).

Une telle calibration en énergie est alors très sûre.

Différentes calibrations réalisées de la sorte ont conduit à des écarts maximum de ± 40 meV, relativement à la valeur moyenne.

Dans le cas des gaz autres que l'hélium, nous avons procédé à trois types de calibrations :

1- Calibration relativement au seuil de l'hélium.

2- Calibration relativement au seuil du gaz étudié.

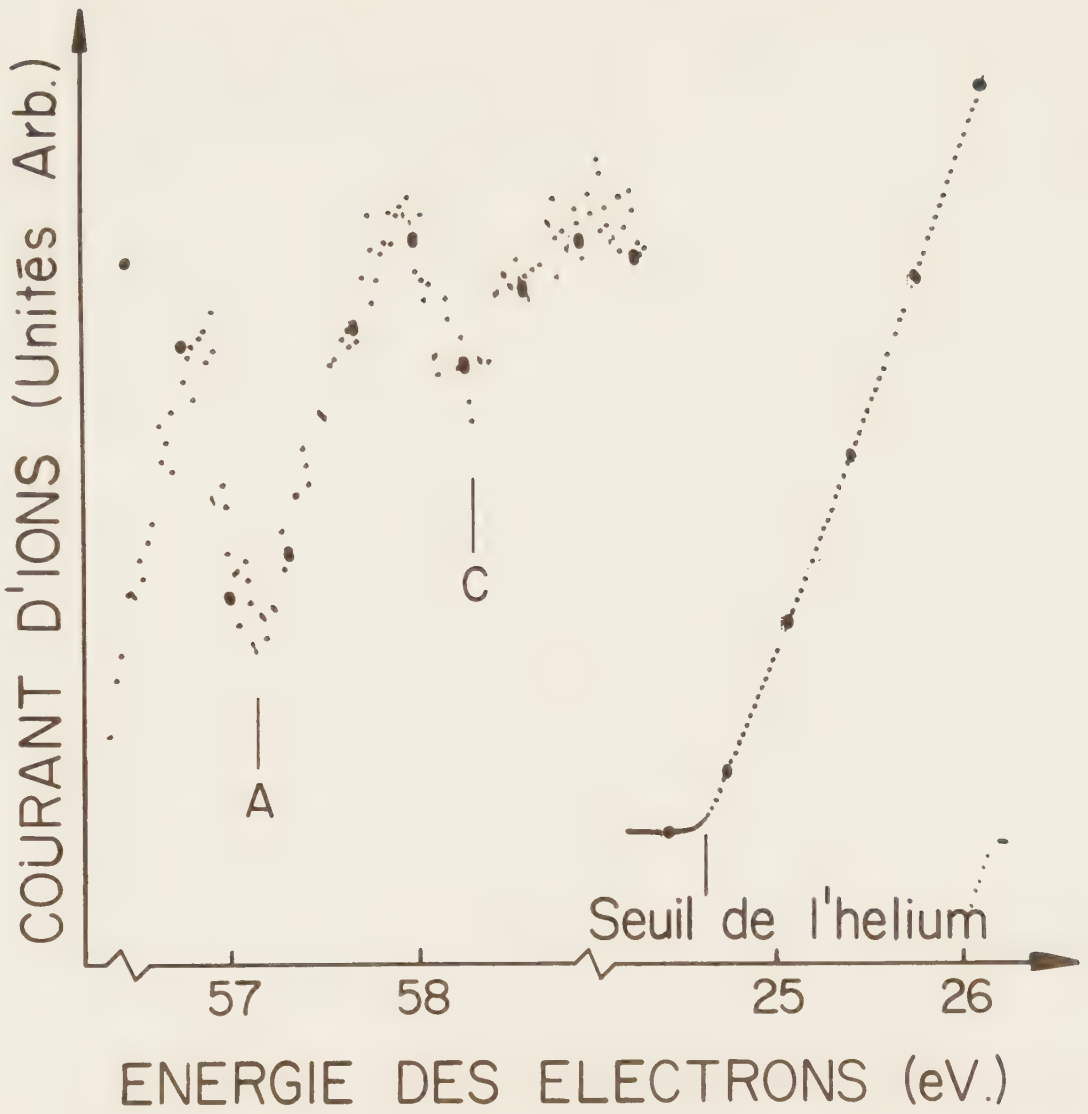

COURANT D'IONS (Unités Arb.)
A
C
Seuil de l'helium
57
58
25
26
ENERGIE DES ELECTRONS (eV.)

Fig. 18

3- Calibration relativement à une structure observée dans l'hélium . Comme on va le voir, des structures très nettes sont en effet observées dans l'hélium et leurs positions déterminées avec une grande précision. Ces structures sont relativement importantes et un enregistrement de quelques minutes permet de les faire apparaître. Elles ont donc constitué une référence lors des calibrations en énergie.

Dans tous les cas, les différentes calibrations sont conformes dans un domaine inférieur à l'écart précédemment annoncé de ± 40 meV.

Notons qu'une précaution indispensable lors des calibrations consiste à introduire le mélange hélium-gaz étudié avant l'enregistrement du spectre recherché. L'introduction de l'hélium plus tard modifierait en effet les potentiels de contact de quelques dizaines de meV et toute calibration serait impossible.

Chapitre IV

RESULTATS : Etude de He, Ne, Ar, Kr, et Xe

Avant d'aborder la presentation et l'analyse des résultats expérimentaux, il convient de s'arrêter un instant sur la nature des phénomènes mis en jeu et sur leur "traduction" par les courbes expérimentales.

Nous avons étudié l'hélium, le néon, l'argon, le krypton et le xénon respectivement dans les régions 56 - 65 eV, 40 - 54 eV, 23 - 36 eV, 22 - 34 eV et 18 - 28 eV. Dans ces régions chaque gaz est susceptible de subir les trois processus que l'on a envisagé au chapitre I, à savoir l'ionisation directe, l'autoionisation après excitation simple ou double, la formation résonnante d'ions négatifs.

a- L'ionisation directe est à l'origine de la plupart des ions créés. La variation de la courbe de section efficace d'ionisation directe en fonction de l'énergie des électrons projectiles va constituer le fond sur lequel vont se greffer les structures fines dues aux deux autres phénomènes. C'est, rappelons-le, à l'étude de ces structures fines que ce travail est consacré.

b- L'autoionisation L'excitation d'un atome neutre dans un état donné apparaît à une énergie précise (seuil d'excitation) mais reste

possible lorsque l'on augmente l'énergie des électrons incidents puisque l'excès d'énergie peut être emporté par l'électron collisionnel.

Comme l'énergie de l'atome neutre excité est supérieure à l'énergie d'ionisation, la désexcitation va pouvoir s'effectuer par transition non radiative c'est-à-dire par autoionisation. La transition d'un état discret vers un état de même énergie appartenant au continuum sera possible si les deux états présentent la même parité, même valeur de J, et dans le cas du couplage L, S, mêmes valeurs de L et S ($\Delta J = 0$, $\Delta L = 0, \Delta S = 0$). Lorsque l'autoionisation intervient, les ions résultants viennent s'ajouter au continuum d'ionisation. S'il était possible d'isoler une excitation particulière, la forme de cette augmentation de section efficace se greffant sur le continuum permettrait d'obtenir, à travers l'autoionisation, une "image" de la courbe d'efficacité d'excitation du niveau considéré en fonction de l'énergie. Comme il est évidemment impossible d'isoler un processus particulier, le résultat obtenu est la superposition de courbes d'efficacité d'excitation, ceci, lorsque l'on suppose négligeable le phénomène de perturbation du continuum adjacent devant l'excitation des niveaux discrets.

A la figure 19 se trouvent portées différentes courbes d'efficacité d'excitation de niveaux de l'hélium, calculés par Burke et Dahler (131). Ces niveaux sont précisément stables vis-à-vis de l'autoionisation et ne seront donc pas vus par notre technique. Mais on peut s'attendre pour les autres états excités susceptibles eux d'autoioniser, à des courbes du

type de celles présentées par la figure 19 . On peut noter sur cette figure la grande variation des courbes proposées en fonction de la méthode de calcul employée. D'où l'intérêt d'une détermination expérimentale de l'allure de ces courbes.

Compte-tenu du fait que ces phénomènes d'excitation ne sont vus qu'à travers la résolution en énergie de l'appareil, la règle suivante a été respectée lors de la détermination de la position en énergie des niveaux responsables de courbes de ce type :

- Lorsque la courbe d'excitation est nettement plus large que la distribution (dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 100 meV) la position du niveau doit être recherchée à l'amorce de la contribution des états "autoionisés" au courant d'ions total.

- Lorsque la courbe obtenue se présente comme un pic dont la largeur est du même ordre de grandeur que la résolution, elle résulte de la convolution par la distribution d'une courbe d'efficacité d'excitation de largeur inférieure ou égale à celle de la distribution. Dans ce cas, la meilleure approximation consiste à prendre pour position du niveau excité le sommet du pic.

- Dans les cas intermédiaires, la position du niveau tend à s'éloigner du sommet vers l'amorce de pic, lorsque la largeur de la structure observée s'accroît.

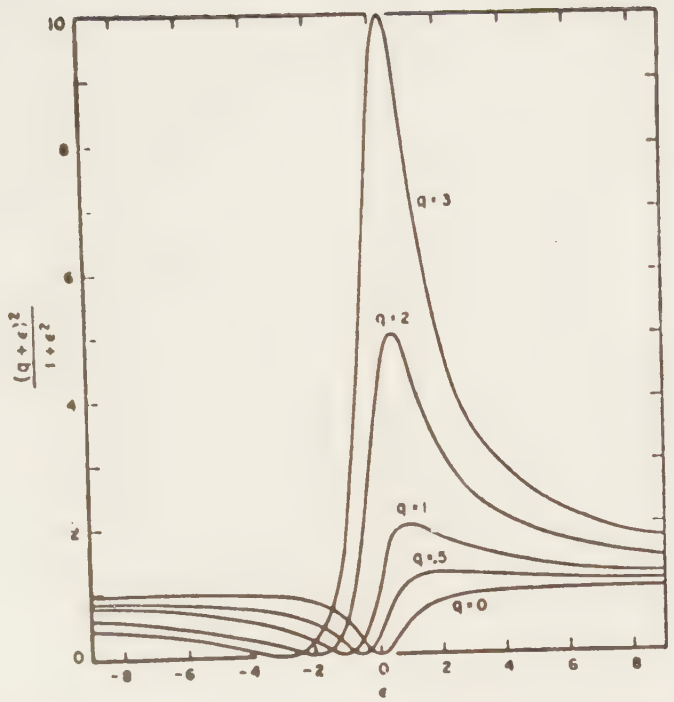


FIG. 1. Natural line shapes for different values of q. (Reverse the scale of abscissas for negative q.)

(D'après FANO Ref. 132)

Fig. 20

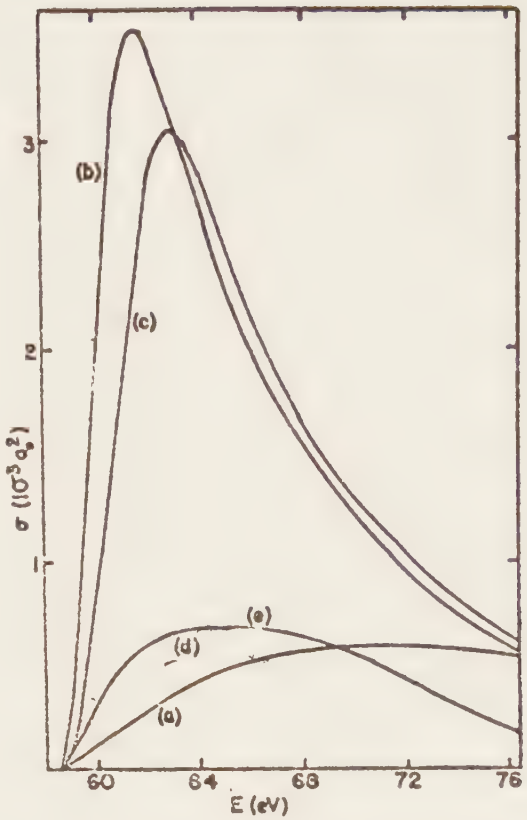


FIG. 4. Total cross sections for $(2p)^2\,{}^3P_g$ excitation calculated from the Born-Oppenheimer, distorted wave, and two-state strong-coupling theories. All of the calculations were performed using the same one-parameter ground-state wave function for helium. The various curves are (a) Born-Oppenheimer; (b) DW with spherical triplet potential, V_{11}; (c) DW; (d) DEW and; (e) two state with strong coupling.

(D'après BECKER et DAHLER Ref. 131)

Fig. 19

c- Formation résonnante d'ions négatifs Aux états neutres excités, peut venir s'ajouter la création d'ions négatifs, dont la position en énergie, au-dessous d'un niveau neutre constituant le "parent", dépend de la valeur de l'affinité électronique entre l'électron incident et le parent. Cette affinité électronique est en général inférieure à un eV. On se trouve alors devant un état discret, d'énergie bien définie et égale à celle d'états continus adjacents.

Fano (132) a montré que l'interaction de configuration résultant de la présence d'états discrets et continus de même énergie conduisait à des formes caractéristiques des raies de résonance (Fig. 20). La formule de Fano-Cooper (133) permet de rendre compte de l'allure d'un tel profil caractérisé par les paramètres q et Γ :

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_a \left[(q+\varepsilon)^2 / (1+\varepsilon^2) \right] + \sigma_b$$

où $\varepsilon = (E - E_r)/(\frac{1}{2}\Gamma)$ est la différence entre l'énergie des particules incidentes et l'énergie E_r de résonance, exprimée en unités de demi-largeur de niveau $(\frac{1}{2}\Gamma)$

σ_a et σ_b sont respectivement les sections efficaces résonnante et non résonnante ; q est le "facteur de forme".

En règle générale, mais ceci demeure empirique et résulte d'observations personnelles confirmées cependant par Griesom, Compton et Barrett (31), les structures de résonance dues aux ions négatifs présentent dans les spectres une amplitude relativement plus grande que celle due à l'exci-

Sur le plan théorique, l'intérêt s'est accru pour cette région d'excitation a conduit au calcul de nombreux niveaux ce qui a facilité l'interprétation des spectres obtenus. On se trouve donc dans un domaine relativement bien connu; seule la méthode d'étude est ici originale. Nous verrons plus loin que certains résultats présentent le même caractère.

Les résultats expérimentaux sont rapportés aux figures 21, 23 et 24 (échelle d'énergie : 30 meV/point). Comme la section efficace d'ionisation totale dans cette région s'accroît avec l'énergie croissante des électrons et que l'analyseur soustrait automatiquement une constante égale à 10^6 à chaque dépassement d'échelle, on aboutit après plusieurs heures d'enregistrement à une courbe présentant une très forte pente sur laquelle les différentes structures sont soit peu visibles, soit complètement invisibles. Une pente arbitraire a alors été soustraite des courbes originales ce qui a pour effet de restituer un fond sensiblement horizontal sur lequel les structures se détachent nettement. Mise à part cette soustraction de pente, aucun lissage ni autre traitement mathématique n'a été utilisé.

Toutes les figures sont des photographies des courbes apparaissant sur l'écran oscillographique de l'analyseur multi-canaux. La même procédure sera utilisée pour tous les gaz. Lorsqu'une opération supplémentaire aura été effectuée, ceci sera précisé dans le texte. Les échelles verticales sur les différentes figures correspondent donc en toute rigueur au seul premier point de chaque courbe.

4.1.1 Les résonances d'ions négatifs

Sur la figure 21 les structures A et C présentent l'allure caractéristique des profils de Fano; notons que l'amplitude A représente 0,8% du nombre total d'ions correspondant à cette énergie. A notre connaissance, c'est la première fois que de tels profils naturels sont rapportés sur des courbes d'efficacité d'ionisation par impact d'électrons. Cependant de tels profils ont déjà été observés par diffusion d'électrons (35, 36, 37) et aussi par photo-absorption (97).

L'écart maximum entre différentes calibrations étant, comme il a été dit précédemment de l'ordre de 0,04 eV, les "dip" A et C sont situés à des énergies de 57, 19 ± 0,04 et 58, 27 ± 0,04 eV respectivement. Tous les précédents calculs et précédentes expériences conduisent à reconnaître dans ces structures les états

$(2s^2 2p)^2 P$ (structure A)

$(2s\ 2p^2)^2 D$ (structure C)

de l'ion négatif He^-. Les deux structures présentent un dip prononcé et un pic, de telle sorte que l'on peut les considérer comme dues à une perturbation du continuum par la création des ions négatifs, plutôt que dues à une double autoionisation de He^-, considérée comme un processus indépendant s'ajoutant à la création d'ions He^+.

A partir de la théorie de Fano, on sait que la position exacte des niveaux concernés est située entre le "dip" et le pic associé. La for-

mule de Fano-Cooper décrivant le profil d'une résonance élastique (où les effets de spin sont négligés), a été appliquée par Fano lui-même et plus tard par Simpson, Menendez et Mielczarek (36), à des phénomènes d'impact électronique.

Nous avons cherché à partir de cette formule à calculer les largeurs Γ des niveaux formés et les valeurs des "facteurs de forme" q respectivement pour A et C. La méthode théoriquement la plus directe pour effectuer ce calcul peut s'exprimer comme suit :

1- Déconvolution de la courbe expérimentale par la distribution en énergie efficace. En effet, les profils A et C obtenus ne sont que l'image des profils réels après convolution de ces profils naturels par la distribution en énergie. Il importe donc de revenir avant toute chose aux profils naturels.

2- Création d'un profil théorique à partir de l'équation (22) en prenant des valeurs de q et Γ approchées. (Après quelques tentatives malheureuses, on peut assez facilement deviner les valeurs de q et Γ qui permettront d'approcher par l'équation (22) le profil "naturel").

3- Après alignement et normalisation des courbes théoriques et expérimentales, comparaison des deux courbes en calculant la somme des moindres carrés.

4- Choix d'un nouveau jeu de valeurs q et Γ et réitération des opérations 2 et 3, ceci jusqu'à obtention du meilleur accord possible.

On peut évidemment rendre toute cette procédure automatique à l'ordinateur. Cependant une difficulté majeure impose une autre démarche. Si nous possédions, comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent, une connaissance relativement bonne de la distribution en énergie effi- cace (forme et largeur à mi-hauteur), nous ignorons les caractéristiques de la distribution rigoureusement responsable des profils observés. La première phase du programme, à savoir la déconvolution, [illegible] impossible sans de grands développements mathématiques.

Nous avons donc tourné la difficulté de la façon suivante :

1- génération d'un profil par choix a priori de valeurs de q et l

2- convolution de ce profil par la distribution expérimentale (cf. chapitre 3).

3- comparaison du profil expérimental et du profil [illegible] ainsi convolué par la méthode des moindres carrés. Ceci s'effectue à l'aide d'un sous-programme appelé « SAT » et donné en annexe 5.

4- nouveau choix de valeurs q_1 et l' et nouvelle comparaison. Un programme plus élaboré « FIT » permet le calcul automatique des meilleures valeurs de q et l par variations successives de q et l et la comparaison des différentes sommes des moindres carrés correspondantes.

Toutefois, une vérification s'impose après le calcul de ces paramètres par ce programme, l'existence de minima relatifs n'étant pas [illegible]. Il faut enfin tenir compte d'un dernier paramètre dont nous n'avons pas parlé jusqu'à présent, et qui est la valeur de la pente sur

laquelle s'inscrivent les profils A et C. Cette pente n'étant connue que de façon approximative, il convient également de jouer sur sa valeur pour obtenir le meilleur accord expérience-théorie.

Nous avons ainsi obtenu pour A et C, un accord très bon entre les profils expérimentaux et les profils calculés. Cet accord est visible sur la figure 22 où sont reportées les courbes expérimentales et calculées, directement mises en graphique par l'ordinateur. La mise en graphique est telle que lorsqu'il y a coïncidence, seul un point est imprimé.

Les incertitudes quant aux paramètres caractéristiques [illegible] veaux A et C sont respectivement de 15 % et 30 %

$$A \rightarrow (2s^2 2p)^2 P \quad \left| \begin{array}{l} [illegible] \\ \Gamma = 0,045 \pm 0,007 \text{ eV} \end{array} \right.$$

[illegible] $\left| \begin{array}{l} [illegible] \\ \Gamma = 0,025 \pm 0,010 \text{ eV} \end{array} \right.$

En effet, le second profil C est légèrement distordu, côté hautes énergies par la présence sur son flanc d'un état autoionisant (structure D). La comparaison graphique que nous avons effectuée permet d'ailleurs de mieux mettre en évidence cet état autoionisant et de mieux situer sa position en énergie.

Après ces calculs on peut enfin préciser la position des niveaux résonnants A et C, soit 57, 15 eV et 58, 21 eV respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles précédemment rapportées [illegible]

Toutefois nous estimons que ces positions sont plus précises que celles rapportées jusqu'à présent par la littérature.

4.1.2 Excitation d'états neutres autoionisants

Les deux premiers états autoionisants mis en évidence sont rapportés figure [illegible].

Il s'agit de la structure D dont nous venons de parler et que la comparaison graphique de la figure 22 permet de situer à environ 58,40 eV. Le fait que cette structure D soit observée sur une forte pente rend délicate la détermination précise de la position en énergie de ce niveau. Cependant l'absence de tout autre état à cette énergie conduit à interpréter cette structure D comme due à l'état autoionisant [illegible]. Ce niveau d'excitation a été précédemment rapporté à 58,[illegible] eV ([illegible], 134) et est considéré comme le parent de l'ion négatif ([illegible]).

A environ 60 eV apparaît une augmentation dans la courbe d'efficacité d'ionisation. Cette variation du courant d'ions est attribuée à l'état autoionisant $(2p^2)^1D$ à 59,9 eV ajouté à l'état $(2s2p)^1P$ à [illegible] eV dont les courbes d'excitation augmentent lentement et forment le large pic visible au-dessus du seuil E.

Nous avons cherché sans succès une structure correspondant à l'état $(2s^2)^1S$ (25, 32, 33, 134) dont la position [illegible] est indiquée par la lettre B sur la figure 23. Cet état est le "parent" de l'ion négatif $(2s^22p)^2P$. Notre incapacité à observer cet état peut être expliquée à partir des résultats expérimentaux de [illegible] et autres ([illegible]).

qui rapportent sur leur figure 7 que la section efficace d'un tel état croît très lentement en fonction de l'énergie des électrons. A partir de leurs résultats, il apparaît que cette section efficace d'excitation en fonction de l'énergie des électrons atteindrait un maximum à une énergie de beaucoup supérieure à 100 eV. Par conséquent la variation de cette section efficace près du seuil croît trop petite pour être détectable dans nos conditions expérimentales.

La figure 24 représente l'enregistrement de la courbe de section efficace d'ionisation entre 61 et 65 eV. On peut y remarquer des structures dont la hauteur maximale représente les 5/10000 du courant d'ions total. Ces structures F, G, H, I et J sont étroites et présentent une largeur comparable à celle de la distribution en énergie [illegible]. Les niveaux correspondants seront donc situés au sommet des [illegible]. Il semble que l'influence de la perturbation du continuum associée à l'excitation de ces états soit négligeable devant la contribution en ions due à l'autoionisation.

Les structures observées correspondent étroitement aux énergies précédemment rapportées pour les états suivants :

$(2s\,3p^2)\,^1P$	à	62, 72 eV	(structure F)
$(2s\,3s)\,^1S$	à	63, 00 eV	(structure G)
$(2s\,3p^2)\,^1P$	à	63, 60 eV	(structure H)
$(2p\,3p)\,^3S$	à	63, 82 eV	(structure I)
$(2s\,3p^2)\,^1P$	à	64, 44 eV	(structure J) .

Dans le tableau I nous comparons les valeurs obtenues par différents auteurs aux valeurs rapportées ici ($\Delta E = \pm 0,04$ eV .)

Etat	Ce travail état eV	Madden Codling[a]	Rudd[b]	[illegible] Burke[c]	[illegible] Mielczarek Cooper[e]	autres résultats expérimentaux	autres résultats [illegible]
$(2s^2 2p)^2P$	(A) 57,15	--	--	--	--	57,1[f] [illegible]	57,1[i]
$(2s^2)^2S$	(B) --	--	57,82	57,95 57,94[d]	57,9	--	--
$(2s\,2p)^2D$	(C) 58,23	--	--	--	--	58,2[f] [illegible]	58,1[i]
$(2s\,2p)^3P$	(D) 56,40	--	58,34	58,36[c]	58,5	--	--
$(2p^2)^1D$	(E) 60,0	--	60,0	59,91[d]	60,0	59,95[h]	
$(2s\,2p)^1P$		60,12	60,1	60,17[c] [illegible][d]	60,1	--	
$(3\,sp^-)^1P$	(F) 62,73	62,76	62,78	62,77[c]	--		62,79[j]
$(2s\,3s)^1S$	(G) 63,00	--	62,95	63,00[c]	--	--	--
$(3\,sp^+)^1P$	(H) 63,60	63,65	63,66	63,6?[c]	63,60		63,6?[k]
$(2p\,3p)^3S$	(I) 63,81	--	--	63,82[c]	--		63,7?[j]
$(4\,sp^+)^1P$	(J) 64,44	64,46	64,46	64,48[c]	64,5		

Références :

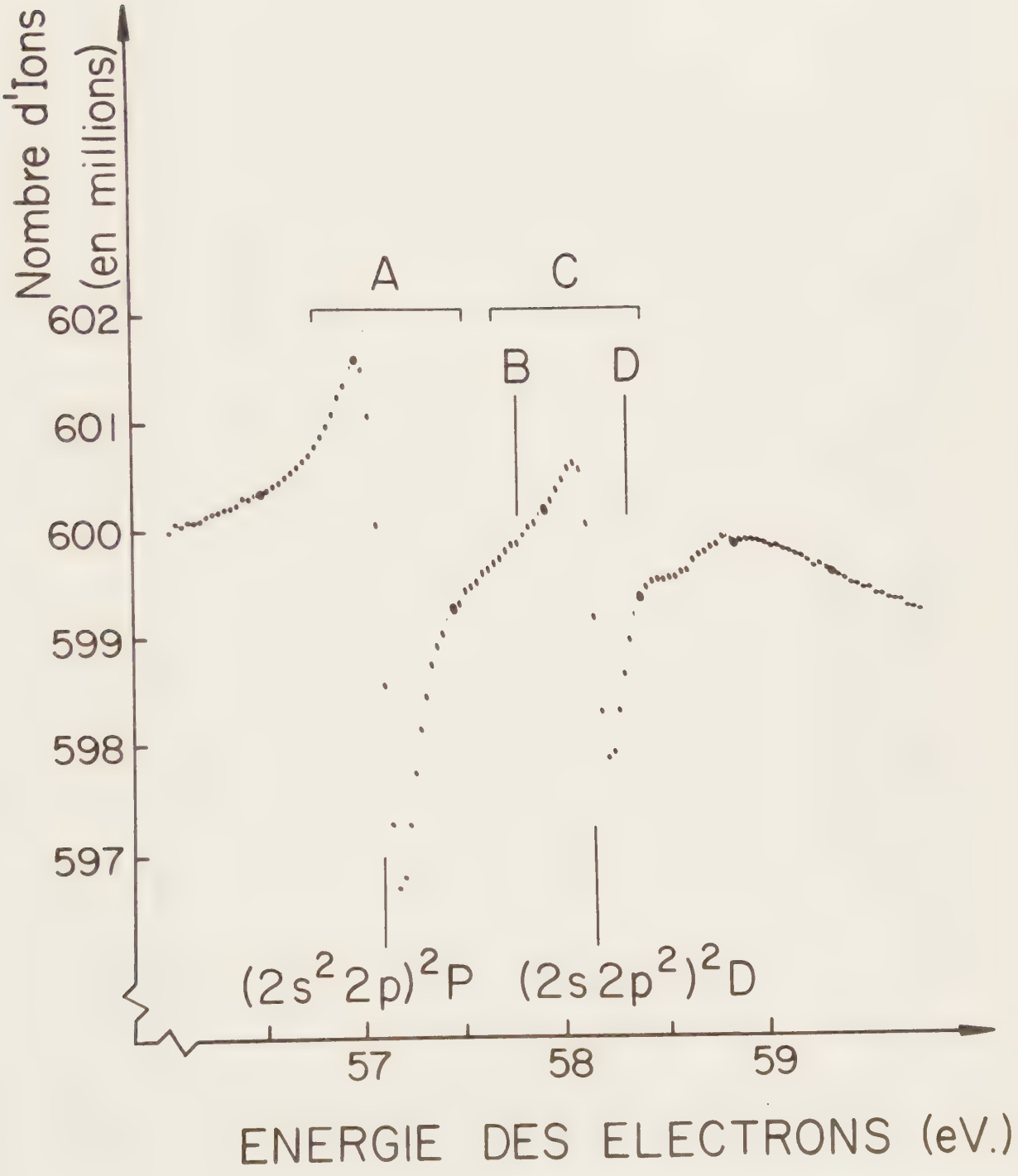

Nombre d'Ions (en millions)
602
601
600
599
598
597
A
C
B
D
$(2s^2 2p)^2P$
$(2s\,2p^2)^2D$
57
58
59
ENERGIE DES ELECTRONS (eV.)

Fig. 21

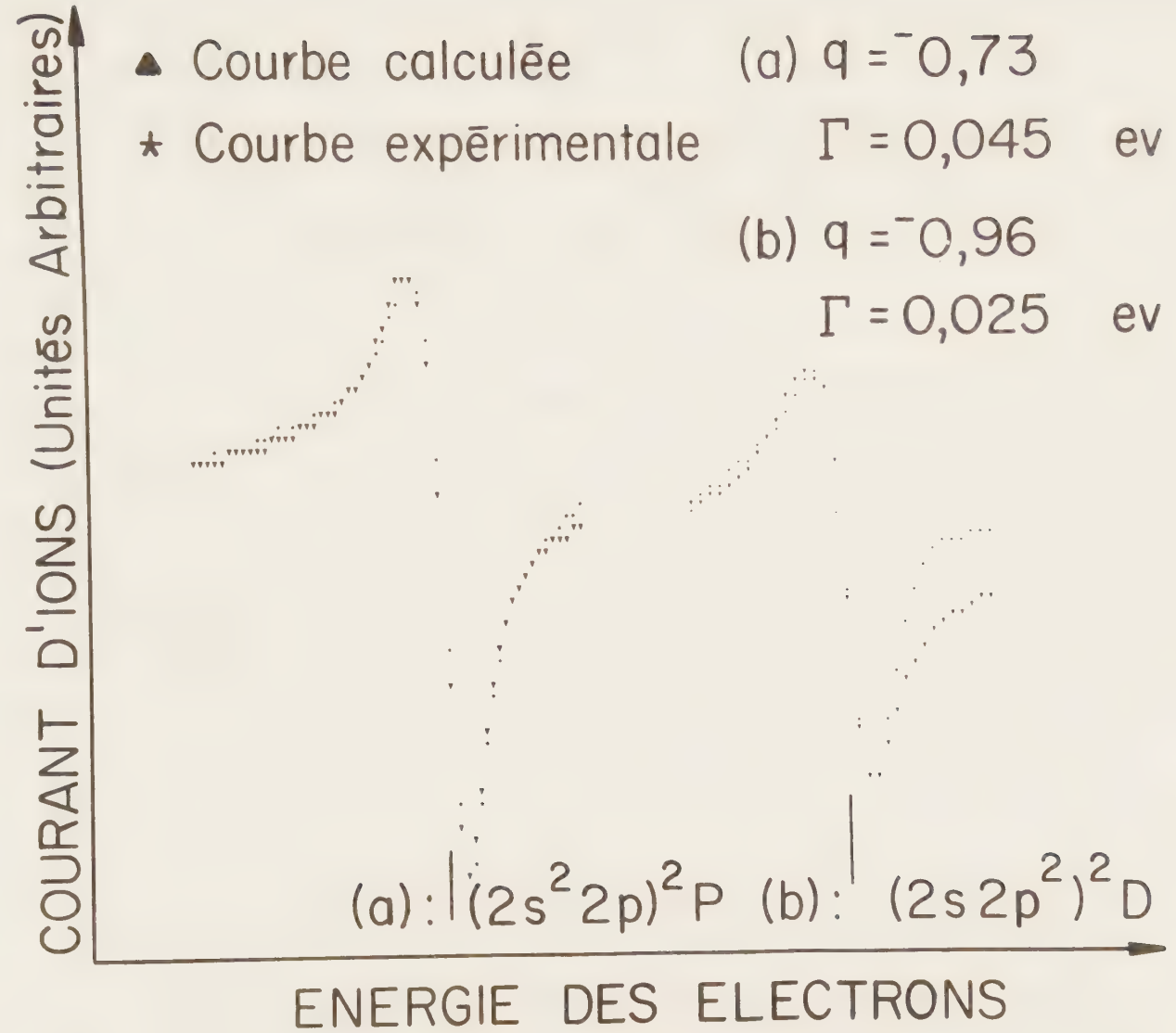

▲ Courbe calculée
* Courbe expérimentale
(a) q = ⁻0,73
Γ = 0,045 ev
(b) q = ⁻0,96
Γ = 0,025 ev
COURANT D'IONS (Unités Arbitraires)
(a) : (2s²2p)²P
(b) : (2s2p²)²D
ENERGIE DES ELECTRONS

Fig. 22

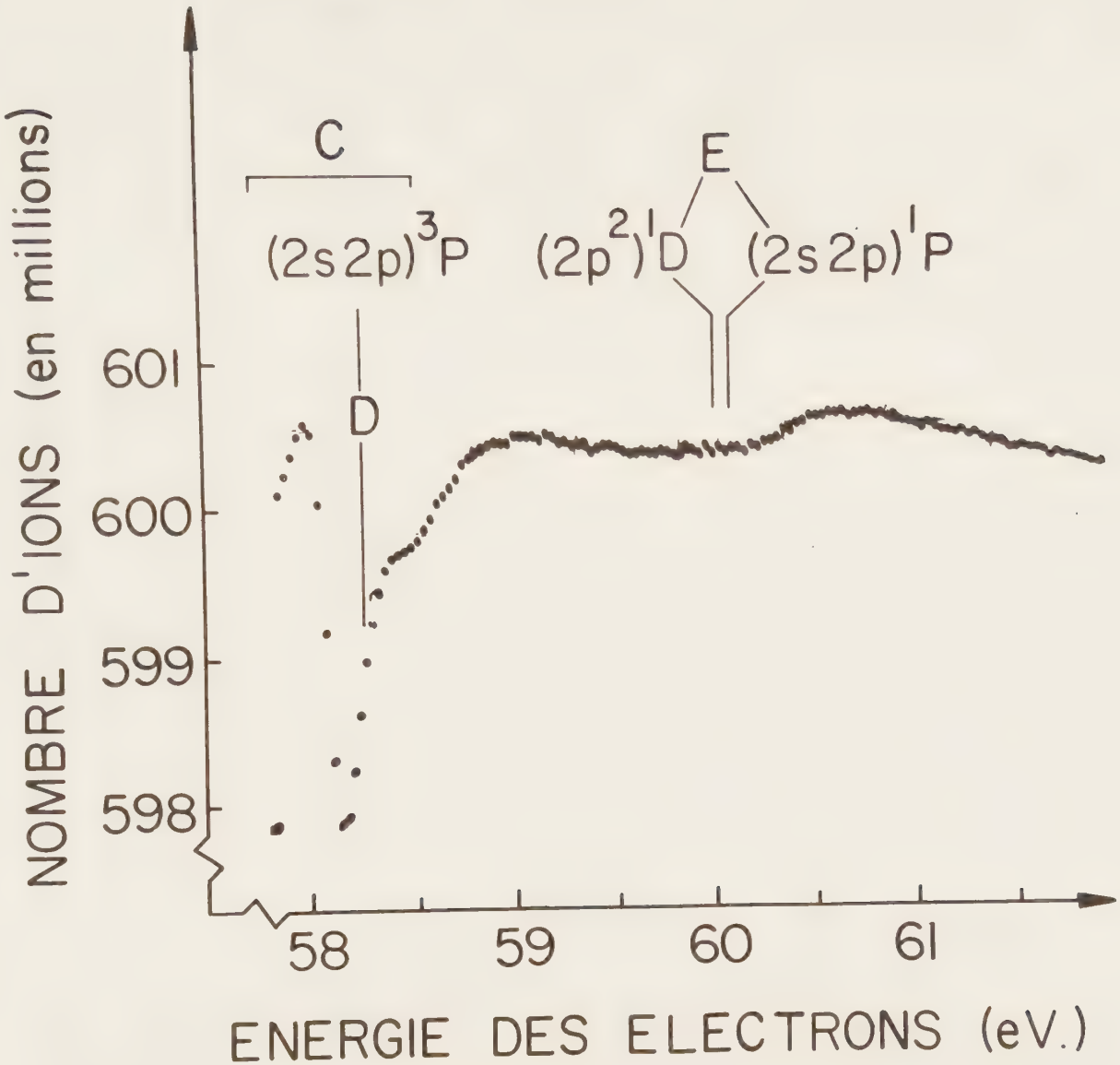

C
(2s2p)³P
D
E
(2p²)¹D
(2s2p)¹P
NOMBRE D'IONS (en millions)
601
600
599
598
58
59
60
61
ENERGIE DES ELECTRONS (eV.)

Fig. 23

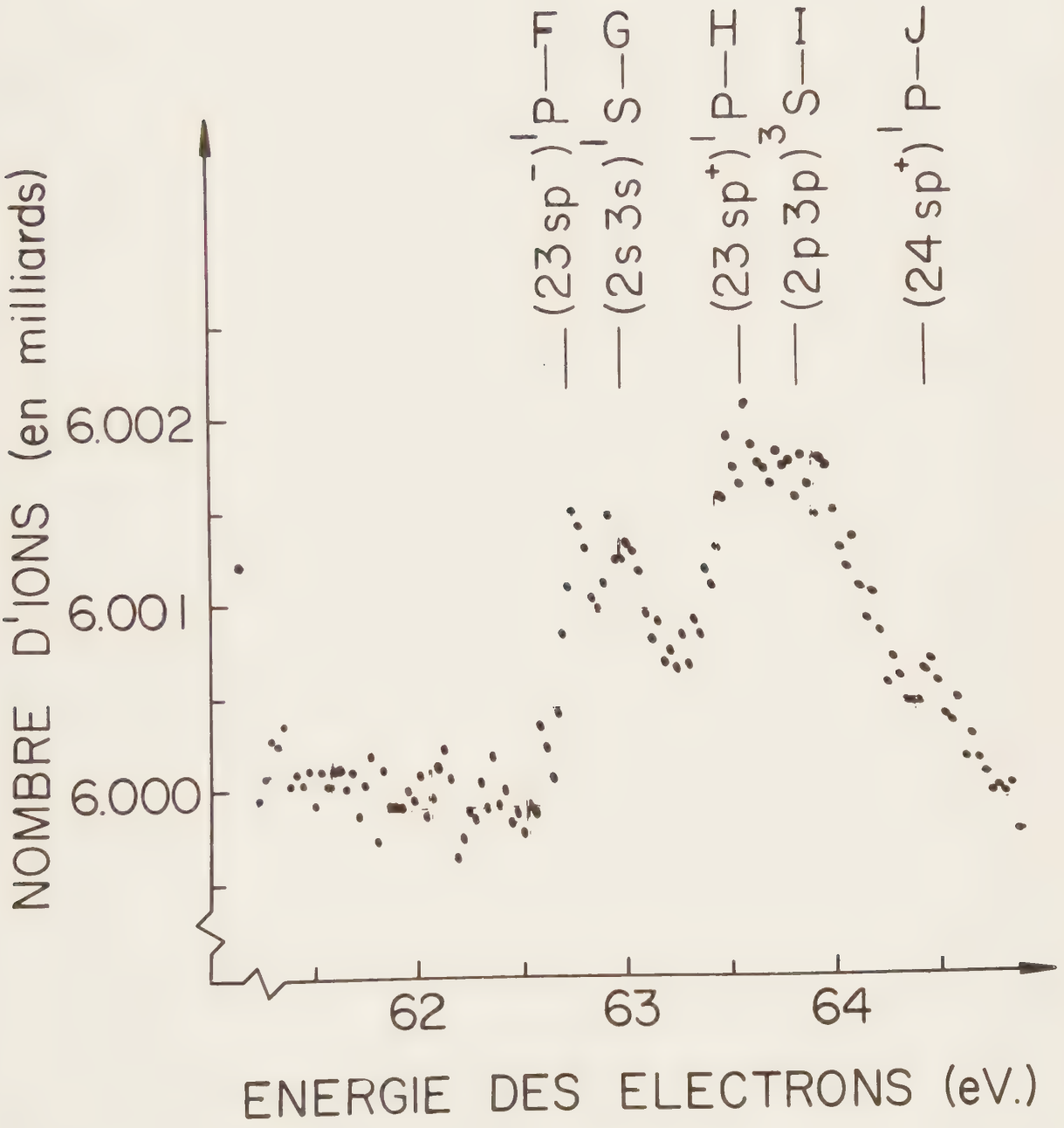

NOMBRE D'IONS (en milliards)
6.002
6.001
6.000
62
63
64
ENERGIE DES ELECTRONS (eV.)
— (23 sp⁻) ¹P — Π
— (2s 3s) ¹S — G
— (23 sp⁺) ¹P — H
— (2p 3p) ³S — I
— (24 sp⁺) ¹P — J

Fig. 24

4.2 Etude du néon $(1s^2 2s^2 2p^6)^1S_e$

L'excitation du néon par impact d'électrons dans la région de 40 à 50 volts n'a jusqu'à présent fait l'objet que de quelques travaux. Par diffusion d'électrons, Simpson, Mielczarek, Cooper et Chamberlain (24, 25) ont pu mettre en évidence quelques niveaux d'excitation de l'atome neutre. Utilisant la technique des électrons piégés, Grissom, Compton et Garrett rapportent eux la mise en évidence d'ions négatifs [illegible]

Nous avons procédé à l'enregistrement de la courbe de section efficace d'ionisation du néon entre 40 et 54 eV. Les résultats expérimentaux sont rapportés aux figures 25, 26 et 28. (échelle d'énergie : 30 eV/point). La figure 25 donne une vue générale du spectre obtenu [illegible] deux structures prononcées, dont les amplitudes sont respectivement 0,4 % et 0,25 % du nombre total d'ions comptés par canal (100 millions). Diverses structures de moindre amplitude sont également visibles sur le spectre de la figure 25. Les figures 26 et 28 correspondent à des enregistrements de plus longues durées (250 et [illegible] sur 1 000).

Le nombre de niveaux d'excitation situés dans la région étudiée rend délicate une interprétation du spectre. Les principales séries de niveaux excités présentes dans cette région sont connues grâce aux récents travaux de Madden, Codling et Ederer (95, 101) par photoionisation et d'Edwards et Rudd (44) par impact d'ions.

[illegible]

$2s^2 2p^6 \rightarrow 2s\ 2p^6\ ns$ [illegible]

$2s^2 2p^6 \rightarrow 2s 2p^6\ np$ [illegible]

ou de double excitatio[illegible] :

$2s^2 2p^6 \rightarrow 2s^2 2p^4\ ns\ n'p$

Nous avons porté sur la figure 2[illegible] diff[illegible]

[illegible]

de comptage importants et à la possibilité d'enregistrements [illegible] de mettre en évidence diverses structures du [illegible] aux états d'excitation de l'[illegible] 26 et 28). La plupart des contributions au courant d'io[illegible] nomènes d'autoionisation sont [illegible] suffisamment larges pour que les états correspondants soient situés au seuil de ces contributions. Sur les fi[illegible] [illegible] par une lettre minuscule, [illegible] même [illegible]. Nous [illegible] rapportées par les auteurs précédents [44, 95, [illegible]].

Si l'analyse nous permet d'identifier de nombreux [illegible] des spectres enregistrés, nous [illegible] qu'il subsiste quelques in[illegible]titudes quant à la nature de certains niveau[illegible]

[illegible]

[illegible]

La structure A est la plus nette et présente l'allure carac-téristique d'un profil de résonance. Le niveau de l'ion négatif est situé entre le "dip" (43, 78 eV) et le pic (44, 20 eV). Le profil du niveau est altéré à gauche par la présence des structures a, b, c, d, ré-sultant de l'autoionisation d'états neutres excités, à droite par la pré-sence du profil de résonance B et de la structure e.

Le profil B s'amorce sur le flanc droit de A et précède la décroissance du courant d'ions. On peut situer l'amorce du profil B au sommet de A environ. B se présente donc sous la forme classique d'un "dip" à 44, 32 eV suivi d'un pic à 44, 44 eV. On peut estimer la position du niveau à mi-chemin entre le pic et le "dip", soit à 44, [illegible] eV.

La présence, rapportée par divers auteurs (44, 61, 101) du neutre excité $2p^4(^3P)3s(^2P)3p(^1P)$ à 45 eV, soit à environ 1 eV au-dessus des résonances conduit à les considérer comme étant les parents des ions négatifs. On peut alors attribuer à ceux-ci les structures suivantes :

A : $2p^4(^3P)3s(^2P)3p^2(^2D)$

B : $2p^4(^1D)3s(^2D)3p^2(^2S)$

L'éloignement des niveaux simplement excités de $2p^4(^2P)3s3p^4$ [illegible] à 45, 44 eV et $2s2p^6(^2S)3p(^1P)$ à 44, 53 eV, joint à la faible valeur de l'affinité électronique à laquelle on peut s'attendre entre un électron incident et un atome dont la couche extérieure p est complète, nous

duit à éliminer l'ambiguïté

résonances A et B

[illegible] A ou B pourrait être lié à l'existence (jamais envisagée jusqu'à présent) au dessous de l'état $2s^2 2p^5(^2P)3s(^1P)^2p(^1D)$ d'un état excité $2s^2 2p^5(^2P)3s(^3P)4p(^3P)$.

L'existence de ces deux états résonnants A et B a été envisagé par GRISSOM, COMPTON et GARRETT (61) pour expliquer la largeur de la structure [illegible] de les mettre effectivement en évidence. On peut toutefois remarquer que la présence d'un second niveau n'accroît pas considérablement la largeur du principal profil résonnant (fig. 27).

Sur la figure 27 se trouvent rapportées la courbe expérimentale et une courbe calculée à partir de la formule de FANO-COOPER (équation 22). Nous avons procédé à ces calculs de la même façon que précédemment dans le cas de l'hélium.

[illegible] de q et Γ' permettant d'obtenir la meilleure [illegible] [illegible]

La position du niveau A peut alors être précisée, à savoir 44, 09 eV. Cependant, étant donné les perturbations apportées au profil A par les structures voisines c, d, g, e et f, il est inutile de rechercher le meilleur accord, celui-ci n'étant pas susceptible de conduire obligatoirement à la compréhension du spectre.

Il existe en effet un problème posé par la présence des structures e et f après le profil A. On peut voir dans Γ :

i) un "dip" prononcé descendant nettement plus bas que ne l'autorise la courbe calculée. Le cas se présente pour $q = 2$ et $\Gamma = 0{,}250$ eV (⊗ Fig. 27). Le "dip" traduirait alors un état résonnant Ne^- associé à l'un des états simplement excités situé immédiatement au-dessus, soit $2s2p^6(^2S)3p(^3P)$ ou (^1P) reportés à 45,44 et 45,54 eV (44).

ii) - La fin d'une contribution au courant d'ions s'amorçant en e et se terminant sur le profil calculé

- et simultanément le début d'une nouvelle contribution due à l'excitation de nouveaux états autoionisants. Ce cas se présente pour $q = 3$ et $\Gamma = 0{,}235$ eV, par exemple (ϕ Fig. 27).

Il semble actuellement impossible de rejeter l'[illegible] de ces explications, qui au demeurant ne sont nullement contradictoires et peuvent coexister.

Le profil C (fig. 2d) est situé entre 48,5 et 50 eV environ, c'est à dire au delà de la limite L_1 des séries $2s2p^6np$ et $2s2p^6nf$. Il se présente sous la forme d'un "dip" très prononcé, situé à 49,08 eV encadré de deux pics à 48,81 eV et 49,60 eV. Si l'on peut affirmer ici, devant l'amplitude du "dip" qui traduit une forte interaction entre état discret et continuum, qu'il s'agit d'une structure due à la création d'ions négatifs Ne^-, il est difficile de discerner si cette structure est due à l'existence d'un ou de deux niveaux résonnants. On peut en effet être ici en présence de la superposition de deux profils de FANO ou simplement d'une altération d'un profil par des structures résultant de l'autoionisation.

Nous avons donc renoncé ici à calculer les paramètres caractéristiques des profils résonnants.

Créés au-delà de la limite L_1, ces ions négatifs résonnants constituent un exemple indubitable d'états triplement excités. [illegible] et RUDD (44) ont rapporté l'observation de ces états doublement excités du type $2s^22p^4nln'l'$ à 49,98 eV et 50 [illegible] respectivement :

$$2p^4(^3P)3p(^4D)3s(?)$$

[illegible]

conduiraient aux états d'ions résultants :

[illegible]

et [illegible]

4.2.2 Excitation d'états neutres autoionisants.

Malgré l'amplitude plus restreinte des structures attribuées aux états neutres autoionisants, on peut noter sur les figures 26 et 28 un bon accord entre l'ensemble des niveaux précédemment rapportés (44, 101) et les traits de la courbe de section efficace. On peut en effet remarquer que la position des niveaux connus coincide généralement avec l'amorce d'une augmentation du courant d'ions. Même faibles, les structures que l'on identifie sont toujours reproductibles.

4.2.2.1 Excitation d'un électron interne.

Les premiers éléments des séries $2s2p^6,^2(^2S)ns$ et $2s^2p^6(^2S)np$ sont nettement visibles sur les figures 26 et 28. Il s'agit tout d'abord à 43,42 eV et 43,72 eV des états $3s(^3S)$ et $3s(^1S)$ (structures c et d) qui se greffent sur le début du profil résonnant A et au fond du dip associé à ce profil.

Nous avons présenté précédemment deux hypothèses pour expliquer la présence du dip f :

- La seconde hypothèse (ii) implique que l'augmentation du courant d'ions apparaissant en f et f' soit due à l'autoionisation [illegible] et $3p(^1P)$.
- La première hypothèse (i) minimiserait nettement le rôle joué par l'ionisation de ces états mais ne supprimerait pas la possibilité

à l'origine des faibles structures que l'on peut noter au flanc du pic côté hautes énergies. Ceci est renforcé par le fait que les niveaux $4s(^3S)$ et $4s(^1S)$ ainsi que $4p(^1P)$ donnent lieu à des structures (structures h, i et j) de faible amplitude, mais reproductibles à 46,38 eV, 46, 69 et 47, 14 eV. (Fig. 28).

A 47,58 eV apparaît un pic très aigu (structure k). La largeur à mi-hauteur de ce pic est de l'ordre de grandeur de la valeur à mi-hauteur de la distribution en énergie du faisceau d'électrons incidents, et l'on peut considérer que le niveau excité responsable du pic est situé au sommet de celui-ci soit à 47,58 eV.

On notera au passage que ce pic peut servir de référence lors d'une détermination de la distribution efficace en énergie du faisceau d'électrons.

En dépit de l'existence des états simplement excités $2s2p^6(^2S)5s(^3S)$ et $2s2p^6(^2S)5s(^1S)$ respectivement à 47,48 eV et 47,58 eV (44), nous attribuons plutôt cette structure à la présence d'un niveau doublement excité ou d'un niveau de résonance. On peut en effet s'attendre à une diminution de l'influence des structures dues aux états simplement excités lorsque l'on tend vers la limite de ces séries, où l'amplitude relativement importante du pic interdit de l'attribuer aux états 5s. Ceci est confirmé par les résultats de scattering (24, 2) qui ne montrent vers 47,6 eV que des structures très faibles. On reviendra ultérieurement sur l'identification de ce niveau k.

La limite des séries d'excitation d'un électron 2s est située à 48, 47 eV. Lorsque l'on tend vers cette limite, le courant d'ions présente une légère augmentation.

Le tableau suivant (tableau 2), permet de comparer les positions des niveaux identifiés avec les valeurs rapportées par différents auteurs.

La difficulté rencontrée à préciser les positions exactes où interviennent les différentes augmentations du courant d'ions, entraîne une incertitude sur la position des niveaux de l'ordre de $\pm$ 60 meV.

4.2.2.2. Excitation de deux électrons extérieurs

La partie gauche du spectre de la figure 26 montre deux pics (a) et (b) dont les seuils sont situés à 42, 04 eV et 42, 94 eV.

La position du premier niveau est en assez bon accord avec l'observation d'un pic à 42,10 par SRIVASTAVA, FUMTON et GARRETT (61). Ces auteurs rapportent de plus un calcul de la position du niveau $2s^2 2p^4 (^3P) 3s^2 (^3P)$ par la méthode Hartree-Fock qui placerait l'état à 41,3 eV environ. Cependant ils font aussi état d'un calcul de Weiss (63 réf. 8) plaçant cet état à 42,2 $\pm$ 0,2 eV. Nous avons examiné en particulier la région située entre 39 et 43 eV. L'absence de toute autre structure au-dessous du pic à 42, 04 eV, conduit à identifier cet état comme le plus bas niveau autoionisant doublement excité $2s^2 2p^4 (^3P) 3s^2 (^3P)$. Le pic à 42, 94 eV est identifié comme dû à l'état

Tableau 2

Structure	Identification	Présent travail (eV)	Edwards, Rudd[a]	Codling, Madden, Ederer[b]	Simpson, Mielczarek Compton[c]	Simpson, Chamberlain, Mielczarek[d]
(e)	$2p^6(^2S)3s(^3S)$	43,42	43,41	--	--	--
(e)	$3s(^1S)$	43,72	43,68	--	--	43,7
(f)	$3p(^3P)$	45,40	45,44	--	--	--
(f')	$3p(^1P)$	45,55	45,54	45,53	45,5	45,6
(g)	$4s(^3S)$	46,48	46,50	--	--	--
(g')	$4s(^1S)$	46,69	46,70	--	--	--
	$4p(^3P)$	--	47,06	--	--	--
(h)	$4p(^1P)$	47,14	47,14	47,11	47,1	--
	$4d(^3D)$	--	47,48	--	--	--
	$5s(^1S)$	--	47,46	--	--	--
	$4d(^1D)$	--	47,66	--	47,7	--
	$5p(^1P)$	--	47,71	47,68	--	--

(a) référence 44

(b) référence 107

(c) référence 25

(d) référence 24

$2s^2 2p^4(^1D)3s^2(^1D)$ qu'un calcul par la méthode Hartree-Fock situe à 43, 1 eV.

A 44, 96 eV (structure c) vient se greffer sur le flanc droit du profil résultat de A et B une contribution au courant d'ions dus à l'état excité $2s^2 2p^4(^3P)3s(^4P)3p(^4P)$. Dans la discussion sur la nature du pic (f), on a vu comment l'existence de cet état excité permet d'expliquer l'allure de la courbe expérimentale.

Cet état doublement excité appartient à la série $2s^2 2p^4(^3P)$ $3s(^2P)np(^4P)$ observée par CODLING, MADDEN et DEHMER (101). Les auteurs rapportent les positions des niveaux n = 3, 5, 6, 7, 8, 9 et les valeurs des nombres quantiques effectifs n^* correspondants ($n^* = n - \mu$), sont respectivement 1,765; 3,930; 4,85; 5,97; 6,98 et 7,96.
Les défauts quantiques μ intervenant dans la formule de Rydberg :

$$E = E_\infty - (13,6\ Z^2 / (n - \mu)^2) \qquad (2)$$

sont alors μ = 1,235; 1,070; 1,150; 1,070; 1,020 et 1,040.

Dans cette formule, E_∞ est la position en énergie de la limite de la série considérée, Z est la charge de l'atome ayant été ionisé, μ le défaut quantique, E l'énergie du niveau correspondant au nombre quantique principal n.

En choisissant arbitrairement une valeur de défaut quantique μ compatible avec les précédentes valeurs (μ = 1,150), on a calculé la position en énergie du niveau n = 4 à partir de (2) soit [illegible]

Or, on a vu qu'il existe à 47, 58 eV un pic aigu. Il pourrait s'agir là du niveau $2s^2\,2p^4(^3P)\,3s(^2P_{1/2})\,4p(^1P)$ dont le défaut quantique μ devient alors égal à 1,280, ou encore du niveau $2s^2\,2p^4(^3P)\,3s(^2P_{3/2})4p(^1$ dont la position en énergie est à plus de $\frac{1}{10}$ d'eV au-dessous de l'état précédent lorsqu'on lui attribue une valeur du défaut quantique $\mu = 1,220$.

Cependant, l'acuité de ce pic incite à ne pas exclure la possibilité d'une résonance due à la formation d'un ion négatif Ne^- dont l'un des états doublement excités précédents serait le parent. L'effet conjoint de la distribution en énergie et de l'état autoionisant $2s\,2p^6(^2S)\,4s(^1S)$ situé à 47, 14 eV est suffisant pour masquer le "dip" du profil résonnant et faire celui-ci apparaître comme un simple pic.

Entre 48, 50 eV et les limites respectives 49, 33 et 49, 40 eV (n) existent les états $2s^2\,2p^4(^3P)\,3s(^2P_{3/2,\,1/2})\,np\,(^1P)$, $n > 5$. Mais en l'absence de toute certitude quant à la composition réelle du profil (, il semble vain de vouloir étudier l'effet de ces états sur la courbe de section efficace d'ionisation.

Dans notre analyse du spectre nous avons jusqu'à présent négligé l'existence d'un pic dont le seuil est situé en (q) à 45, 80 eV et le sommet à 46, 30 eV. Nous n'avons pas pu identifier cette structure. Tout au plus, on peut considérer que la position en énergie de ce pic correspond à celle du niveau $2s^2\,2p^4(^2P)\,3s(^1P)\,4s(^1P)$ si l'on attribue à celui-ci un défaut quantique $\mu = 2,040$. A notre connaissance, aucune valeur n'a été proposée pour le défaut quantique présenté par cet état, et l'on ne peut donc ici qu'avancer une hypothèse.

4.2.3. Conclusion.

Dans leur article GRISSOM, COMPTON et GARNETT suggèrent que toutes les structures visibles dans les spectres d'électrons piégés de He et Ne (sauf une) sont dues à des états d'ions négatifs, et que l'excitation des états autoionisants conduit à un faible changement indétectable du courant d'électrons lents provenant de l'ionisation directe.

Comme nous l'avons précédemment indiqué, nous avons également observé que les structures dues aux ions négatifs sont souvent plus marquées que celles dues aux états autoionisants neutres. Mais ces dernières sont cependant visibles par notre technique.

Le fait que des phénomènes identiques puissent être mis en évidence de façon différente sur les spectres d'électrons piégés et sur les courbes d'ionisation est à l'origine de certains désaccords entre le travail de GRISSOM, COMPTON et GARNETT et le nôtre. Concédant, on peut noter un accord global relativement bon, compte-tenu de la difficulté présentée par le spectre du néon dans cette région, tant au point de vue enregistrement qu'au point de vue analyse. C'est ainsi par exemple que BRION et OLSEN [23], qui utilisent la méthode de capture des électrons collisionnels par des molécules de SF_6, et qui comme nous le verrons plus loin ont obtenu des spectres de Ar, Kr et Xe, déclarent n'avoir pu obtenir des enregistrements du spectre du néon dans la région étudiée ici.

Il faudra sans doute de nombreux autres travaux d'impact électronique avant d'élucider complètement les phénomènes d'excitation intervenant dans le néon dans cette region d'énergie.

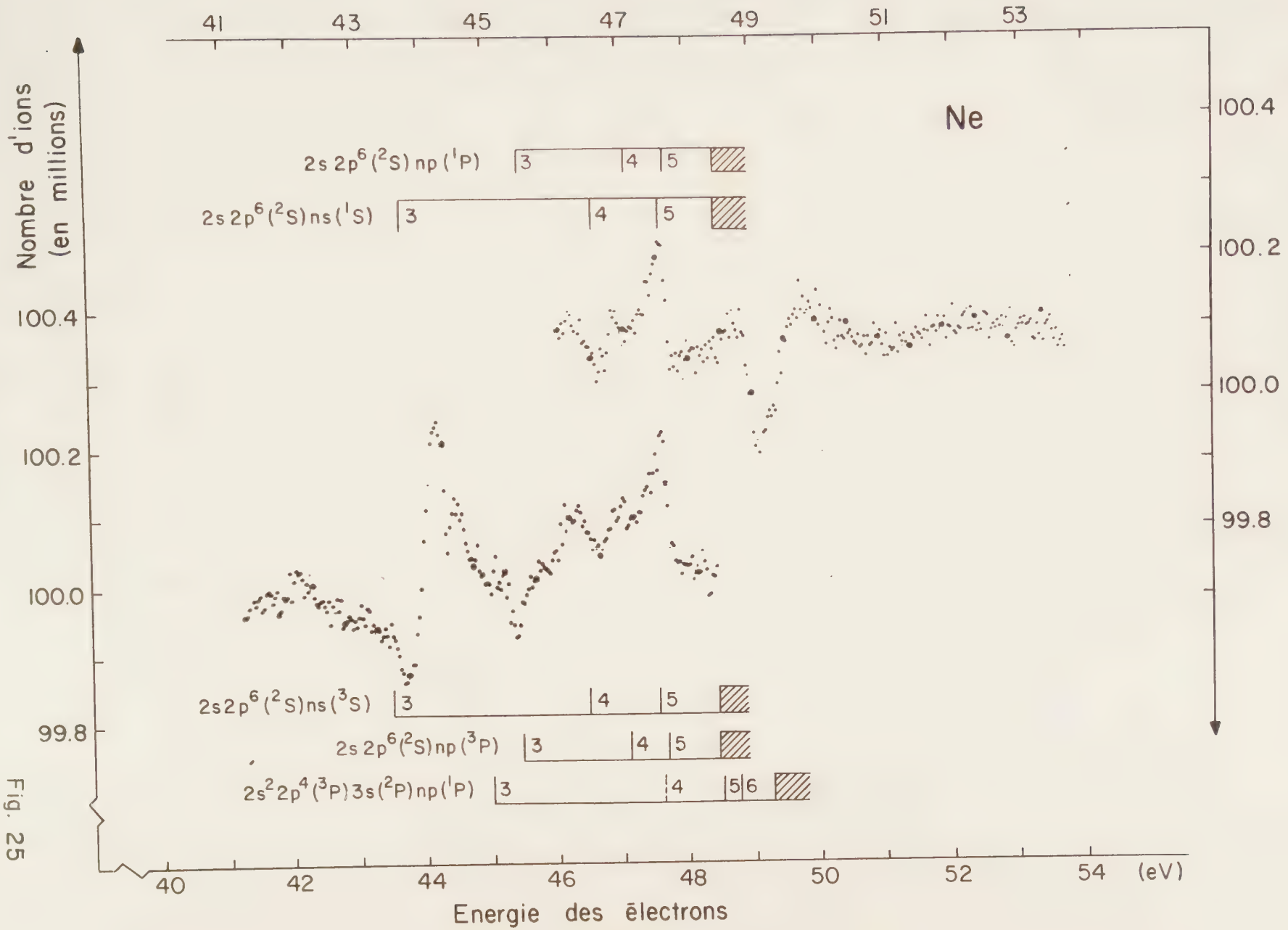

Ne
Nombre d'ions (en millions)
100.4
100.2
100.0
99.8
41
43
45
47
49
51
53
100.4
100.2
100.0
99.8
$2s\,2p^6(^2S)np(^1P)$
$2s\,2p^6(^2S)ns(^1S)$
$2s2p^6(^2S)ns(^3S)$
$2s\,2p^6(^2S)np(^3P)$
$2s^2\,2p^4(^3P)3s(^2P)np(^1P)$
3
4
5
6
40
42
44
46
48
50
52
54
(eV)
Energie des électrons

Fig. 25

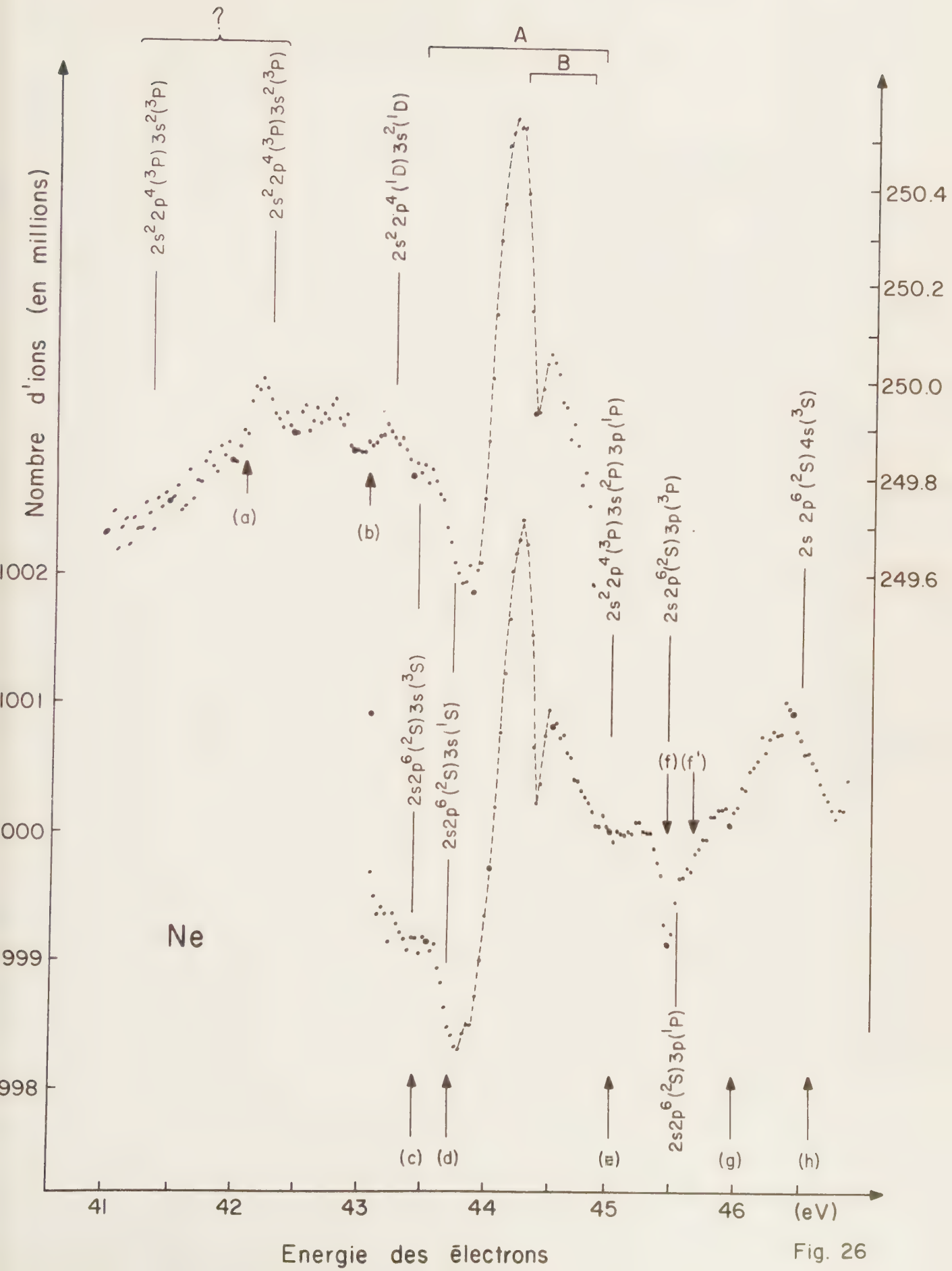

Nombre d'ions (en millions)
1002
1001
1000
999
998
Ne
?
A
B
$2s^2 2p^4(^3P)3s^2(^3P)$
$2s^2 2p^4(^3P)3s^2(^3P)$
$2s^2 2p^4(^1D)3s^2(^1D)$
$2s2p^6(^2S)3s(^3S)$
$2s2p^6(^2S)3s(^1S)$
$2s^2 2p^4(^3P)3s(^2P)3p(^1P)$
$2s\,2p^6(^2S)3p(^3P)$
$2s\,2p^6(^2S)4s(^3S)$
$2s2p^6(^2S)3p(^1P)$
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(f')
(g)
(h)
250.4
250.2
250.0
249.8
249.6
41
42
43
44
45
46
(eV)
Energie des électrons

Fig. 26

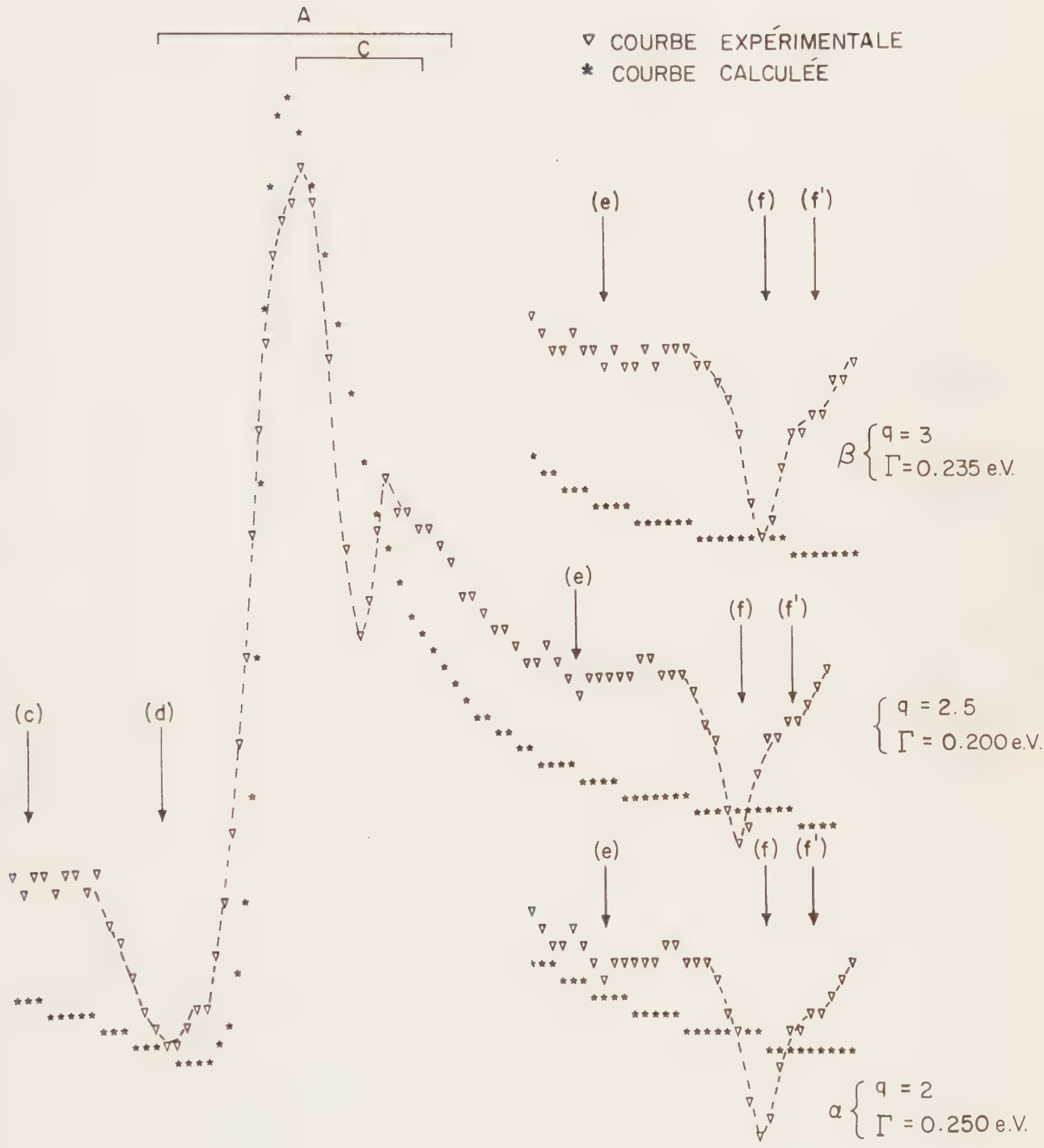

A
C
▽ COURBE EXPÉRIMENTALE
* COURBE CALCULÉE
(e)
(f)
(f')
β { q = 3
Γ = 0.235 e.V.
(e)
(f)
(f')
{ q = 2.5
Γ = 0.200 e.V.
(c)
(d)
(e)
(f)
(f')
α { q = 2
Γ = 0.250 e.V.

Fig. 27

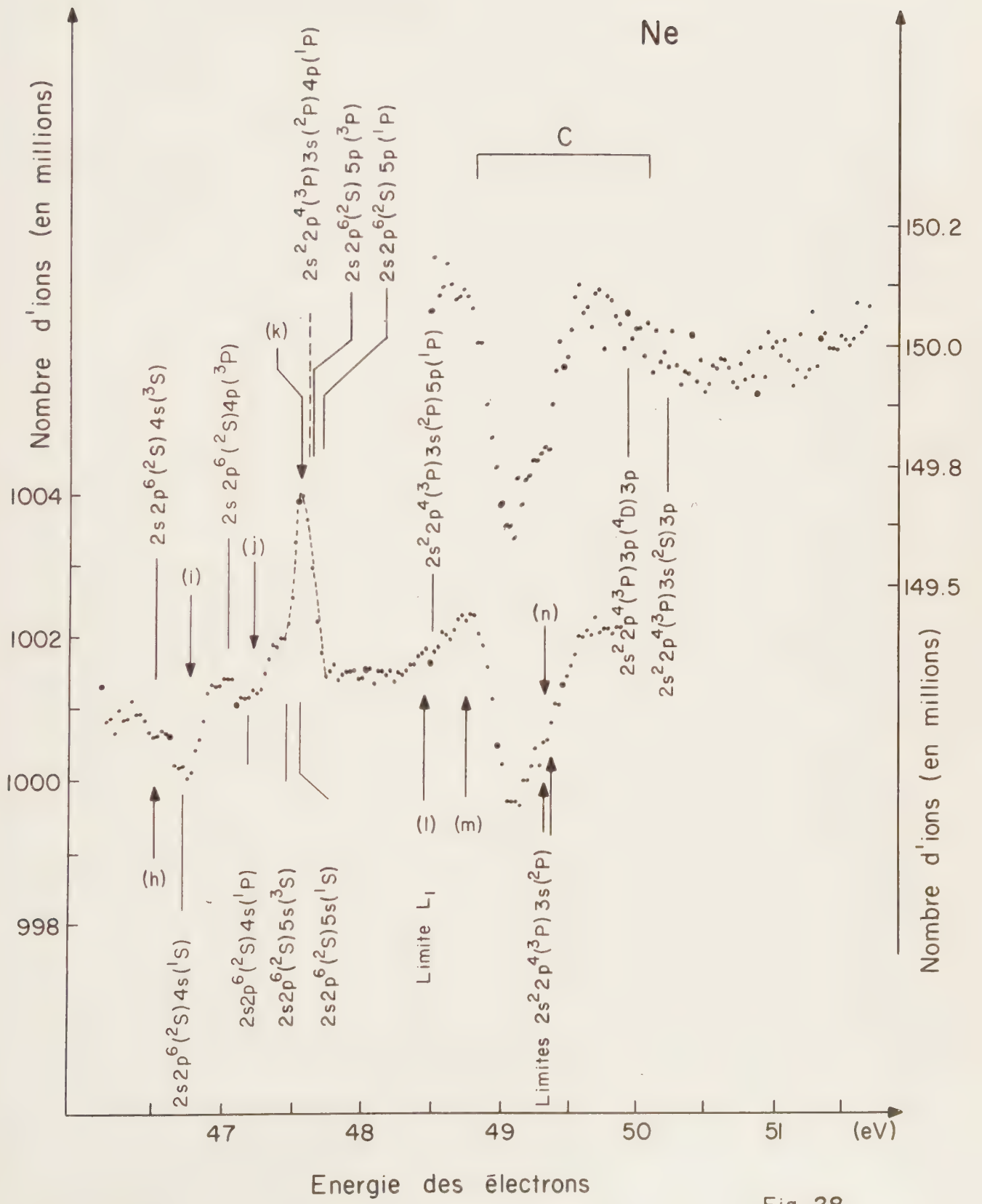

Ne
Nombre d'ions (en millions)
1004
1002
1000
998
47
48
49
50
51
(eV)
Energie des électrons
Nombre d'ions (en millions)
150.2
150.0
149.8
149.5
C
2s 2p6(2S) 4s(3S)
2s2p6(2S) 4s(1S)
2s 2p6(2S)4p(3P)
2s2p6(2S) 4s(1P)
2s2p6(2S)5s(3S)
2s2p6(2S)5s(1S)
2s2 2p4(3P)3s(2P) 4p(1P)
2s 2p6(2S) 5p (3P)
2s 2p6(2S) 5p (1P)
2s2 2p4(3P)3s(2P)5p(1P)
Limite L1
Limites 2s2 2p4(3P) 3s(2P)
2s2 2p4(3P)3p(4D) 3p
2s2 2p4(3P)3s(2S) 3p
(h)
(i)
(j)
(k)
(l)
(m)
(n)

Fig. 28

4.3 Etude de l'argon $(3s^2 3p^6)\ ^1S_0$

L'étude de l'argon dans la région de 23 à 36 eV a été effectuée par différentes méthodes. Par diffusion d'électrons, Simpson, Mielczarek, Cooper et Chamberlain (24, 25) rapportent l'identification de trois niveaux d'excitation d'un électron interne . Par impact d'ions, on compte les travaux de Rudd, Lang, Jorgensen et Volz (45, 141), de Gerber, Morgenstern et Niehaus (142) et de Gourtoy, Fiaks et Avakyan (143). Cependant, ces différents travaux ne donnent qu'une vue fragmentaire de l'excitation entre 23 et 36 eV et peu nombreux sont, en définitive les niveaux identifiés.

Par contre, les travaux de photoabsorption dans l'ultraviolet lointain dus à Samson (26, 144) et surtout à Madden Ederer et Codling (96) apportent une classification des nombreux niveaux susceptibles d'être optiquement excités.

Enfin, par impact d'électrons et capture des électrons collisionnels à l'aide de molécules de SF_6, Brion et Olsen (23) présentent un spectre enregistré dans la région d'énergie qui nous intéresse. Ces auteurs rapportent également un calcul de la position en énergie des séries de simple excitation ns et nd pour Ar, Kr, et Xe, à partir d'une méthode simple qui sera exposée plus loin. Ils procèdent ensuite à une superposition, sur leur spectre expérimental, des niveaux calculés plutôt qu'à une identification formelle, ce qui limite un peu l'intérêt des comparaisons entre leur spectre et le nôtre.

L'enregistrement de la courbe de section efficace entre 23 et 36 eV nous a conduit à l'obtention d'un spectre très net, pratiquement exempt de bruit, sur lequel la quasi-totalité des structures a pu être identifiée.

A la figure 29 (échelle d'énergie : 24 meV/pt) qui représente l'ensemble du spectre, nous avons porté la position des niveaux de simple excitation ainsi que des régions où interviennent des séries de double excitation. On a dessiné sur cette figure une ligne pointillée que l'on peut assimiler au fond d'ionisation directe sur lequel se greffent les structures fines.

L'allure de la variation de ce fond d'ionisation directe est due,

- d'une part à la variation propre de la courbe de section efficace entre 23 et 36 eV; à la variation superposée de l'intensité du courant d'électrons qui rappelons-le, dans la même région peut atteindre 3% et n'être pas linéaire;
- d'autre part, à la soustraction, outre une pente comme dans les cas de He et Ne, d'une quadratique.

En effet, même après soustraction d'une pente, il n'est pas possible d'obtenir l'ensemble du spectre sur une horizontale. La dernière partie du spectre présente une forte courbure que seule la soustraction d'une quadratique permet de corriger. Evidemment, on modifie l'allure générale du fond d'ionisation, mais cela ne nous gêne en rien, l'important étant au contraire de bien mettre en évidence les différentes structures.

Les échelles verticales, portées à la figure 79, indiquent le nombre d'ions comptés au premier et au dernier point du spectre. Ce nombre varie de 450 à 900 millions environ. L'amplitude de la plus importante structure observée est de l'ordre de 0,2 % du nombre d'ions comptés à l'énergie correspondante.

4.3.1 Excitation d'un électron interne s

On a précédemment mentionné l'existence de calculs simples permettant de prévoir la position approximative des niveaux appartenant aux séries de simple excitation d'un électron interne ns dans les gaz rares (n = 2, 3, 4, 5 dans Ne, Ar, Kr et Xe). De tels calculs sont rapportés par Samson (144) à propos des séries d'excitation optique. D'après cet auteur, ce type de méthode fut déjà appliqué en 1926 par Foster et Van der Tunk (145) et en 1939 par Ferratt (146).

Cette méthode est la suivante :

On considère les transitions du type ns^2np dans les gaz rares ($3s^2 \rightarrow 4p$ dans Ar) et les transitions ns^2np dans les alcalins immédiatement consécutifs aux gaz rares (Na, K, Rb, Cs). Dans chaque cas, les électrons excités sur les couches p vacantes voient un coeur atomique de charge Z = 1 entouré d'une couche complète de 6 électrons p. On suppose alors que les électrons excités des couches np des différents alcalins sont liés au coeur atomique avec la même énergie que celle requise pour les électrons des couches np des gaz rares correspondants.

Les énergies de liaison des électrons np des alcalins considérés sont rapidement trouvées à partir des valeurs spectroscopiques connues (147). En prenant les mêmes énergies de liaison pour les électrons np des gaz rares correspondants, il suffit de soustraire ces énergies des potentiels d'ionisation des électrons s (n=2, 3, 4, 5 respectivement) pour connaître approximativement les différentes énergies d'excitation ms→ np dans les gaz rares.

La comparaison effectuée par Samson (144) entre les valeurs ainsi calculées et les valeurs observées expérimentalement par lui-même (27) et par Madden et Codling (95) montre que l'accord est bon.

C'est la même méthode qui a été appliquée par Brion et Olsen (23) pour prévoir la position des niveaux appartenant aux séries ms²ns et ms²nd de Ar, Kr et Xe. Les premiers termes des séries ms²ns avec respectivement n=4, 5 et 6 évidemment non calculables ainsi, ont été empruntés aux valeurs rapportées par Bergmark et al (149). Brion et Olsen rapportent que l'accord entre les valeurs ainsi calculées et

- d'une part les valeurs observées par Bergmark et al
- d'autre part l'allure générale de leur spectre, est bon.

Nous allons voir que l'accord est également très bon entre ces valeurs et le spectre que l'on a enregistré surtout lorsque l'on fait intervenir le couplage L,S.

Dans leur étude sur l'argon, Madden, Ederer et Codling (96) signalent que les états d'excitation 3s²np peuvent être décrits comme étant des états ^1P ou ^3P pratiquement purs (à 8% de "mélange"

près). Ils justifient l'observation d'une seule série, à savoir la série ^1P par le fait que le dédoublement possible dû au couplage spin-orbite serait de l'ordre de grandeur de la largeur des résonances observées, et que la seconde série, plus faible serait confondue avec la série précédente et donc inobservable.

A partir de la figure 9 présentée par ces auteurs (96), on peut remarquer que la largeur à mi-hauteur du profil de résonance relatif à l'excitation du niveau $1s\,3p^6\,4p\,^1P_1$, est de l'ordre de 100 meV cependant que la largeur à la base est de l'ordre de 300 meV. Ceci nous donne l'ordre de grandeur du dédoublement auquel on peut s'attendre. Rappelons que dans le néon, l'écart entre les états triplets et singulets des niveaux $2s\,2p^6\,3s$ et $2s\,2p^6\,3p$, est respectivement de 270 et de 100 meV.

A la figure 30, qui constitue un simple agrandissement de la figure 29, les différentes structures sont repérées par des lettres minuscules, et en partie identifiées comme étant les premiers niveaux ($n = 4$ et 5) des séries ns et np. En tenant compte du couplage spin-orbite, nous pouvons expliquer l'existence de deux petites structures c et e. Il s'agit là des états $3s\,3p^5\,4s(^3P)$ et $3s\,3p^5\,4p(^3P)$ dont la position est, à notre connaissance rapportée pour la première fois.

On reconnaît alors les niveaux :

	$3s\,3p^5\,4s\,(^3S)$	à 24, 87 eV	(structure c)
	$3s\,3p^6\,4s\,(^1S)$	à 25, 16 eV	(structure d)
	$3s\,3p^6\,5s\,(^1S)$	à 27, 56 eV	(structure g)
et	$3s\,3p^6\,4p\,(^3P)$	à 26, 51 eV	(structure e)
	$3s\,3p^6\,4p\,(^1P)$	à 26, 72 eV	(structure f)
	$3s\,3p^6\,5p\,(^1P)$	à 28 eV	(structure h)

On peut remarquer que l'écart entre les niveaux triplets et singulets est respectivement de 290 meV et 210 meV, ce qui est compatible avec les valeurs discutées précédemment.

Les niveaux d'excitation de la série $ns \rightarrow nd$, sont prévus par Brion et Olsen[23] à 27, 57; 28, 30 et 28, 64 eV pour n = 3, 4 et 5. On voit qu'ils sont très proches des niveaux d'excitation ns (n = 5, 6 et 7). On peut donc se demander si la structure g est bien due au niveau 5s ou au niveau 3d.

Simpson, Chamberlain et Mielczarek (74) attribuent la structure vue par eux à 27, 55 eV au niveau $(3s\,3p^5\,3d)\,^1D$, s'appuyant sur des considérations de forme et d'amplitude. Les mêmes considérations nous ont fait ici pencher en faveur de l'état $3s^2 3p^5 5s(^1S)$.

Le tableau suivant (Tableau 3) permet de comparer nos valeurs à celles calculées ou rapportées par différents autres auteurs. L'incertitude sur la position des niveaux est de $\pm$ 0,06 eV .

Tableau 3

Référence	Identification	Présent travail (eV)	Brion, Olsen[a]	Samson[b]	Madden, Edérer, Codling[c]	Simpson, Chamberlain Mielczarek[d]	Gelius, Bergmark-Lerm, Siegbahn[e]
(c)	$3s3p^6 4s(^3S)$	24,87	--	--	--	--	--
(d)	$4s(^1S)$	25,16	25,22	--	--	25,2	25,15
(g)	$5s(^1S)$	27,56	27,51	--	--	--	--
(e)	$3s3p^6 4p(^3P)$	26,51	--	--	--	--	--
(i)	[illegible]	[illegible]	--	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	--	[illegible]	[illegible]	--	--
	[illegible]	--	--	--	--	27,55	--

(a) référence 23

(b) référence 144

(c) référence 96

(d) référence 24

(e) référence 14

La limite M_1 des séries de simple excitation est située à 29, 25 eV (j). Etant donnée la décroissance régulière des structures dues aux niveaux ns et no, le pic aigu situé à 28,5 eV environ (structure i) ne saurait être attribué à l'excitation de certains de ces niveaux.

4.3.2 Excitation de deux électrons extérieurs

On considérera pour l'instant les seules structures situées au-delà de la limite M_1 et donc attribuables sans hésitation à des états doublement excités.

A la figure 31, qui représente l'agrandissement de la seconde partie du spectre de la figure 29, nous avons porté des niveaux de double excitation rapportés par Madden, Ederer et Codling (96). Il existe comme on peut le voir, une correspondance étroite entre la position de ces niveaux et les structures du spectre observé. Il y a évidemment une certaine ambiguité à associer les structures observées à des niveaux optiquement permis. Nous avons également accès ici à des niveaux d'excitation optiquement interdits. Cependant, en l'absence de toute autre classification, une telle analyse est la seule que l'on puisse faire. Elle permet d'isoler certaines structures propres à l'impact électronique et n'exclut en rien le fait qu'un niveau d'excitation dont l'accès est optiquement interdit, situé près d'un niveau optiquement permis, puisse aussi contribuer aux structures observées.

Les séries rapportées par Madden, Ederer et Codling (96) sont principalement les séries :

$$3s^2\,3p^6 \rightarrow 3s^2\,3p^4\,4s\,np$$
$$3s^2\,3p^6 \rightarrow 3s^2\,3p^4\,3d\,np$$
$$3s^2\,3p^6 \rightarrow 3s^2\,3p^4\,4p\,ns$$

Nous attribuons le rapide augmentation du courant d'ions, aussitôt après le seuil M_1 (structure f) à la présence de l'état $3p^4(^3P)\,4s(^2P_{1/2})\,4p(^1P)$ rapporté à 29, 21 eV. En k, i et n l'existence des premiers termes de la série 3d np à savoir les termes $3p^4(^3P)\,3d(^2P_{1/2})\,4p$

$3p^4(^3P)\,3d(^2P_{3/2})\,4p$

$3p^4(^3P)\,3d(^4P_{1/2})\,5p$

et $3p^4(^3P)\,3d(^2P_{3/2})\,5p$

respectivement rapportée à

30,7 , 30, 85 31, 39 et 32,51 /

permet d'expliquer la présence d'un accroissement du courant d'ions. De la même façon, la structure o est expliquée par les contributions non résolues des différents niveaux de type $3p^4\,4p\,5p$ auxquelles peut venir s'ajouter une contribution due à l'état $3p^4(^1D)\,4s(^2S_{1/2})\,4p$, rapporté à

Par contre les structures m et p ne correspondent pas à des niveaux d'absorption U - V et l'on peut les associer à des états d'excitation optiquement inaccessibles.

Dans le tableau suivant (Tableau 4) on compare les positions des structures de j à p aux valeurs rapportées par Madden, Ederer et Codling(96). Les énergies sont données à ± 0,1 eV près.

Tableau 4

Structure	Energie (eV)	Identification	Madden, Ederer et Codling
(j)	---	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s (^2P_{3/2}) 4p$	[illegible]
	[illegible]	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s (^2P_{1/2}) 4p$	[illegible]
(k)	[illegible]	$3s^2 3p^4 (^3P) 3d (^4P_{1/2}) 4p$	[illegible]
(l)	30,95	$3s^2 3p^4 (^3P) 3d (^4P_{3/2}) 4p$	30,87 30,88 30,85 30,95
(m)	31,81	---	---
(n)	32,34	$3s^2 3p^4 (^3P) 3d (^2P_{3/2}) 4p$	[illegible]
	---	$3s^2 3p^4 (^3P) 3d (^2P_{3/2}) 5p$	[illegible]
(o)	33,47	$3s^2 3p^4 (^3P) 4p (^4D_{3/2,\ 1/2}) 5s$	[illegible]
(p)	[illegible]	[illegible] $3/2) 5s$	33,60
	---	$3s^4 3p^3 (^3P) 4p (^4S_{1/2}) 5s$	33,80
(q)	34,8	---	---

Les structures a, b et i demeurent pour l'instant inexpliquées. A notre connaissance, aucun niveau n'a été précédemment observé ni calculé à ces endroits. Cependant, plusieurs états appartenant à Ar^* ou à $Ar^{'}$ peuvent apparaître dans les régions où se manifestent a, b et i.

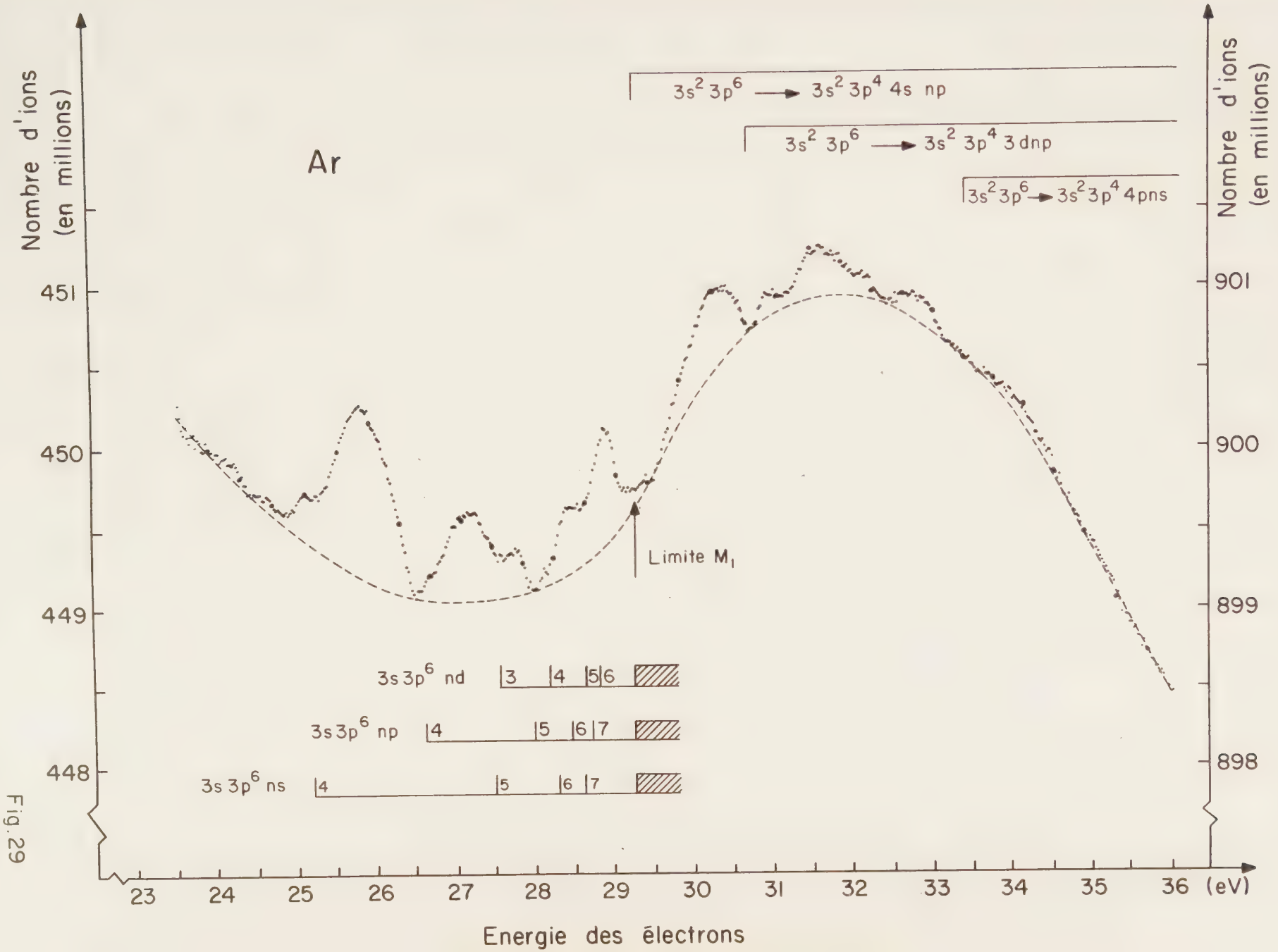

Ar
Nombre d'ions (en millions)
Nombre d'ions (en millions)
$3s^2 3p^6 \longrightarrow 3s^2 3p^4 4s\ np$
$3s^2 3p^6 \longrightarrow 3s^2 3p^4 3d np$
$3s^2 3p^6 \longrightarrow 3s^2 3p^4 4p ns$
Limite M_1
$3s 3p^6$ nd
$3s 3p^6$ np
$3s 3p^6$ ns
451
450
449
448
901
900
899
898
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36 (eV)
Energie des électrons

Fig. 29

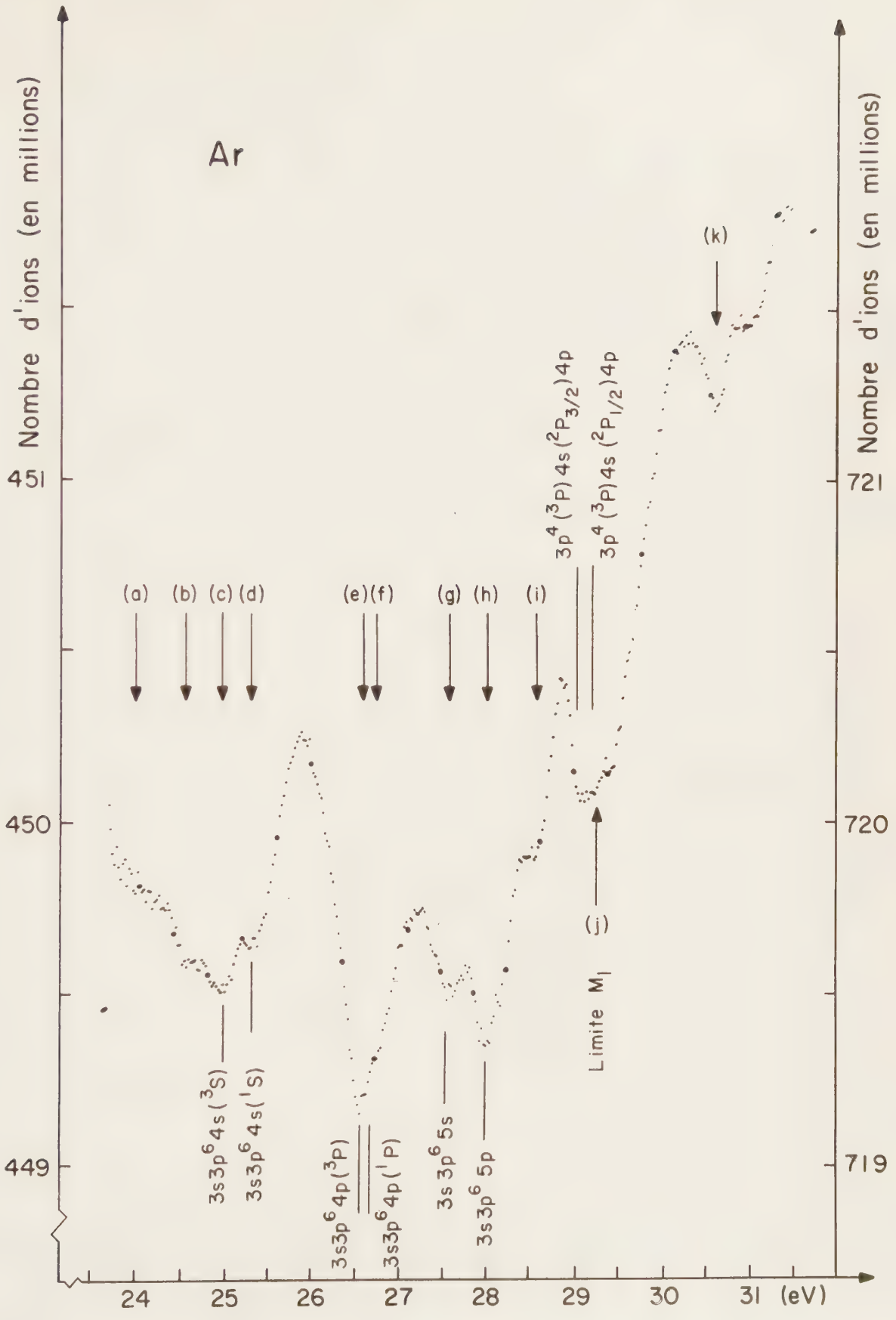

Ar
Nombre d'ions (en millions)
451
450
449
721
720
719
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
$3s3p^6 4s(^3S)$
$3s3p^6 4s(^1S)$
$3s3p^6 4p(^3P)$
$3s3p^6 4p(^1P)$
$3s\,3p^6 5s$
$3s3p^6 5p$
Limite M_1
$3p^4(^3P)4s(^2P_{3/2})4p$
$3p^4(^3P)4s(^2P_{1/2})4p$
24
25
26
27
28
29
30
31 (eV)
Energie des électrons

Fig. 30

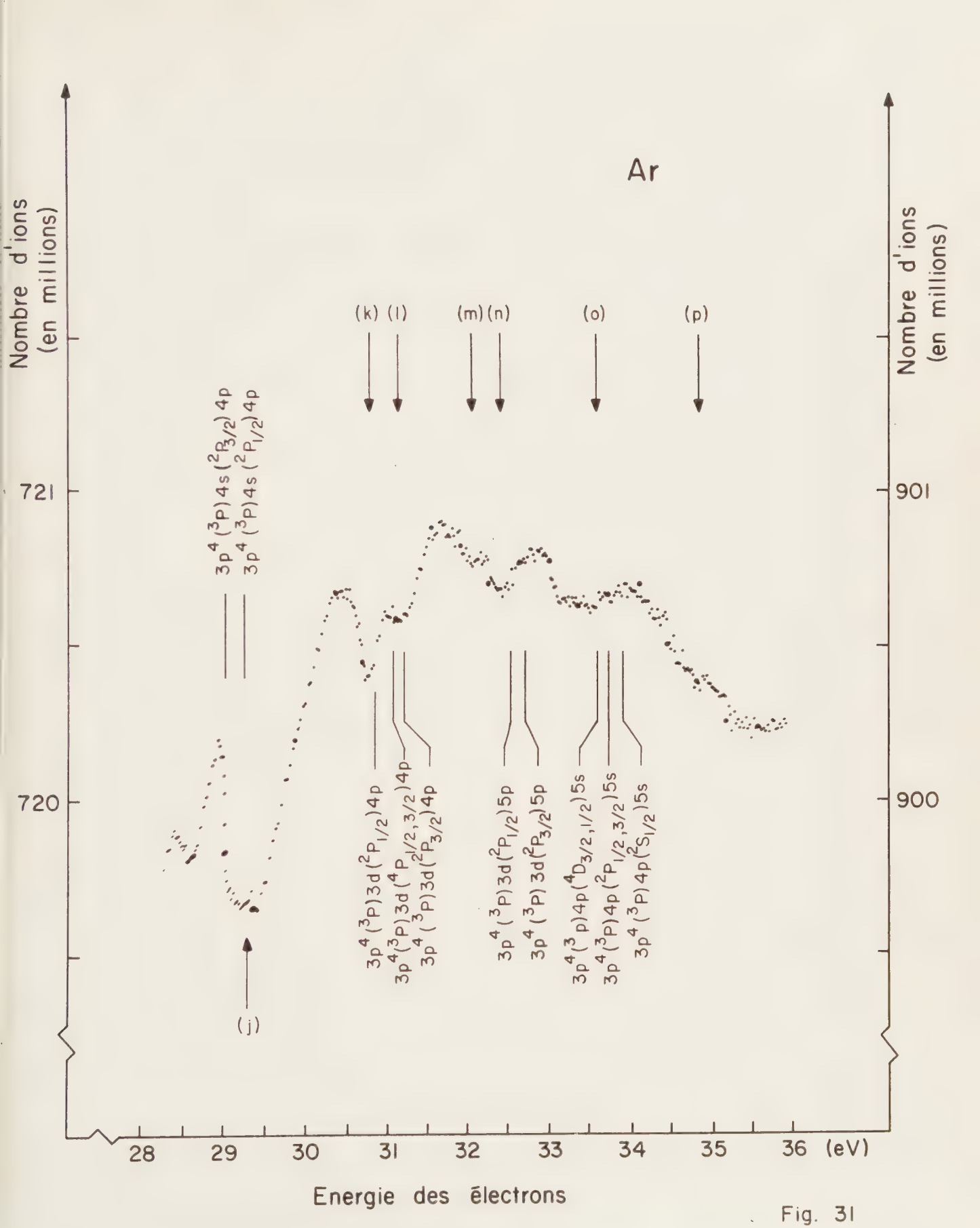

Ar
Nombre d'ions (en millions)
721
720
901
900
(j)
(k) (l) (m) (n) (o) (p)
$3p^4(^3P)4s(^2P_{3/2})4p$
$3p^4(^3P)4s(^2P_{1/2})4p$
$3p^4(^3P)3d(^2P_{1/2})4p$
$3p^4(^3P)3d(^4P_{2^{1/2},3/2})4p$
$3p^4(^3P)3d(^2P_{3/2})4p$
$3p^4(^3P)3d(^2P_{1/2})5p$
$3p^4(^3P)3d(^2P_{3/2})5p$
$3p^4(^3P)4p(^4D_{3/2,1/2})5s$
$3p^4(^3P)4p(^2P_{1/2,3/2})5s$
$3p^4(^3P)4p(^2S_{1/2})5s$
28 29 30 31 32 33 34 35 36 (eV)
Energie des électrons

Fig. 31

4 .4 Etude du krypton $(4s^2 4p^6)\ {}^1S_0$

Les quelques données possédées jusqu'à présent sur les niveaux d'énergie du krypton dans la région étudiée (23 - 34 eV) proviennent de Brion et Olsen (23), Samson (26,27,144), Madden et Codling (94) et concernent principalement l'excitation d'un électron interne 4s . Il n'existe pas, à notre connaissance de calculs théoriques ni de données expérimentales précises concernant l'ensemble des états doublement excités.

Nous avons obtenu dans le krypton un spectre détaillé qui est représenté figure 32 (échelle d'énergie : 24meV/point) . Le traitement des courbes expérimentales est identique à celui appliqué précédemment aux courbes de l'argon . Les enregistrements présentés aux figures 33 et 34 (échelle d'énergie : 30 meV/point) sont distincts de l'enregistrement rapporté figure 32 .

4 .4 .1 Excitation d'un électron interne

Sur les figures 33 et 34 sont portées les positions des premiers niveaux des séries de simple excitation 4s→nd, ns, np, d'après les valeurs rapportées par Samson (144) et celles calculées par Brion et Olsen (23) . Comme précédemment dans le cas de l'argon, on peut remarquer deux structures a et b, situées au-dessous du premier niveau d'excitation $4s4p^6 5s$ et que l'on n'identifie pas . Les seuils c et d peuvent être attribués au dédoublement singulet - triplet de l'état $4s4p^6 5s$ (l'écart entre les seuils est de 300 meV) .

Alors qu'aucune structure n'est liée aux termes de la série nd, la correspondance entre le spectre et la position des premiers niveaux ns et np est évidente . On peut toutefois remarquer une légère anomalie en (g) : en effet, la position prévue après calcul pour le niveau $4s4p^6 6s$ est 25,83 eV alors que sur le spectre (figure 33) ce niveau se situerait à 26,01 eV, soit un écart de 180 meV .

Entre le seuil h (26,40 eV) et la limite N_1 des séries de simple excitation (27,5 eV), le courant d'ions présente une brusque croissance que l'on retrouve dans le spectre de Brion et Olsen (23). Ces auteurs suggèrent sur leur figure 9 qu'il s'agit là d'un effet lié à l'excitation des niveaux $4s4p^6 7s$ et $4s\ 4p^6\ 7p$. Etant donnée la forte décroissance des structures correspondant aux différents états d'excitation lorsque n augmente, décroissance observée de façon générale, il est fortement improbable que l'excitation des niveaux n=7 soit à l'origine de cette importante structure . Un examen attentif du spectre dans cette région montre d'ailleurs, que si le seuil h peut effectivement être associé à la présence de l'état 7s, prévu à 56,59 eV, c'est seulement 5 points au-dessus de h, soit en h' qu'intervient la forte augmentation du courant d'ions que nous attribuons à un phénomène de double excitation .

Dans le tableau suivant (Tableau 5) on compare les valeurs prévues aux valeurs observées . Les énergies sont données à $\pm$ 0,1 eV près .

Tableau 5

Structure	Identification	Présent travail	Brion et Olsen [a]	[illegible]
[illegible]	$4s4p^65s$ (J = 1)	([illegible]) 23,[illegible]	---	---
[illegible]	$4s4p^6$[illegible] (J = 0)	23,72	23,73 °	---
[illegible]	$4s4p^65p$	24,[illegible]	---	24,75 24,[illegible] 24,95 25
[illegible]	[illegible]^{6}6s	26,01	[illegible],83	---
[illegible]	$4s4p^66p$	26,33	---	26,30
[illegible]	$4s4p^67s$	26,[illegible]	[illegible],59	---

a. référence 26 b. référence 144

° d'après Bergmark, Référence 148

4.4.2 Excitation de deux électrons extérieurs

L'absence d'une classification des niveaux de double excitation dans la région étudiée interdit l'identification des structures associées à la double excitation.

Samson (26) a observé dans le cas des séries de simple excitation ns→np, que le défaut quantique μ associé à un niveau s'accroît

d'environ une unité lorsque l'on passe d'un gaz à l'autre pour Ne, Ar, Kr et Xe. Si l'on admet cette propriété dans le cas de double excitation, on peut, à partir des niveaux d'excitation d'un gaz donné déduire approximativement la position des niveaux correspondants dans un autre gaz lorsque l'on connaît les limites de série dans ce dernier gaz (147) .

Cette méthode a été utilisée par Ogurtsov, Flaks et Avokyan (143) pour déterminer la position de quelques niveaux de l'argon . Cependant cette technique donne des résultats d'autant meilleurs que n est élevé . Or nous sommes concernés par les valeurs de n les plus basses . D'où l'imprécision des calculs . Cette imprécision peut atteindre 500 meV, ainsi qu'il ressort d'une comparaison des résultats de Ogurtsov, Flaks et Avakyan (143) avec ceux de Madden, Ederer et Codling (96) . Un calcul de divers autres niveaux de l'argon, par cette méthode, à partir de niveaux du néon, nous conduit également à des valeurs qui s'écartent de la même façon de celles de Madden, Ederer et Codling .

Or le nombre de niveaux d'excitation présents dans cette région est considérable, qu'il s'agisse de transitions optiquement permises ou optiquement interdites et donc non calculables à partir des connaissances actuelles dans l'argon .

Toute tentative d'identification nous a donc semblé beaucoup trop incertaine, et l'on se borne ici à donner la position des divers seuils de double excitation . Les niveaux correspondants appartiennent aux séries $4s^2 4p^4 4dnp$, $4s^2 4p^4 5snp$, $4s^2 4p^4 5pns$ entre autres .

Tableau 6

Structure	Energie
f	25,34
h'	26,81
i	27,44
j	28,04
k	29,30

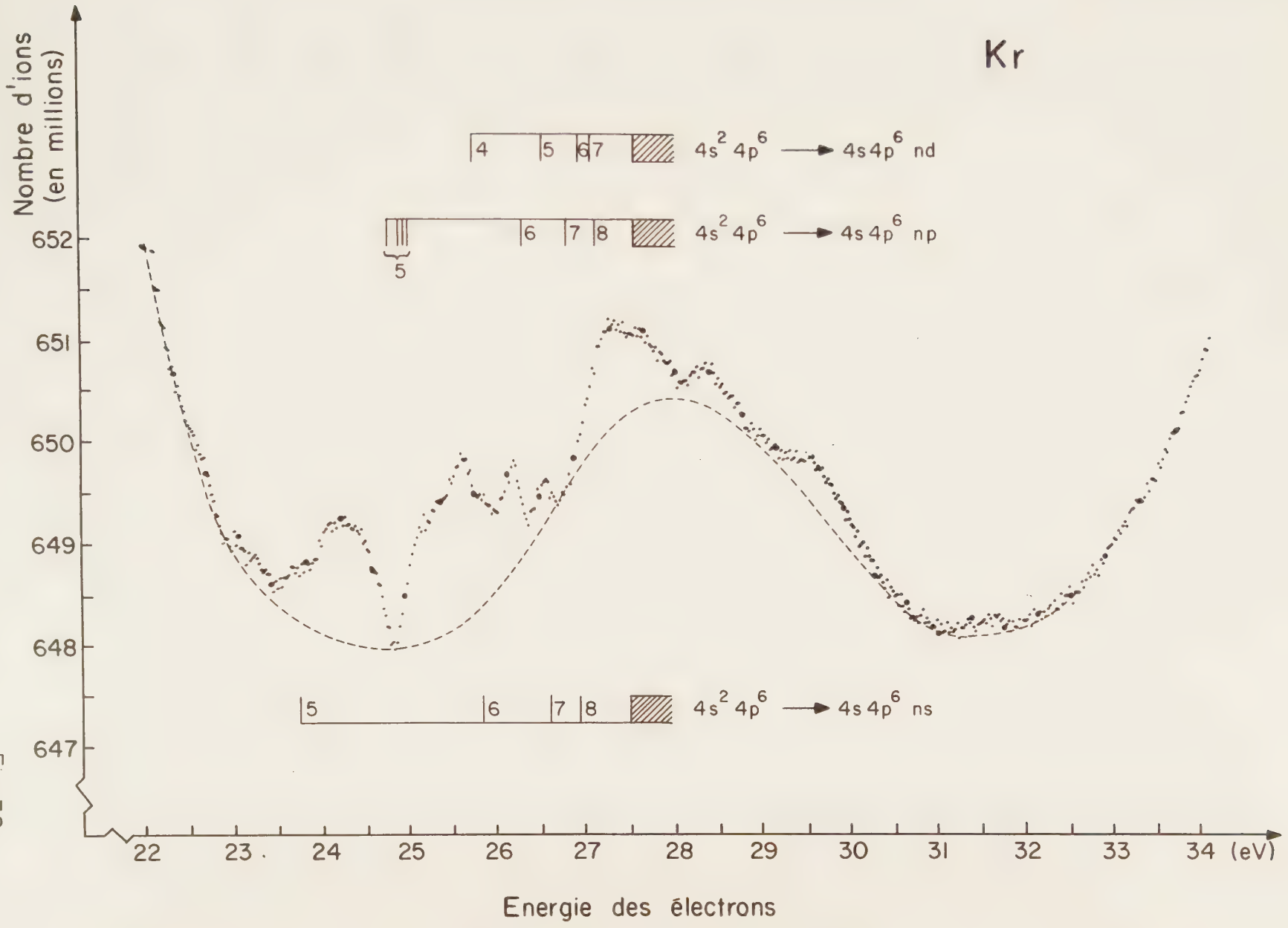
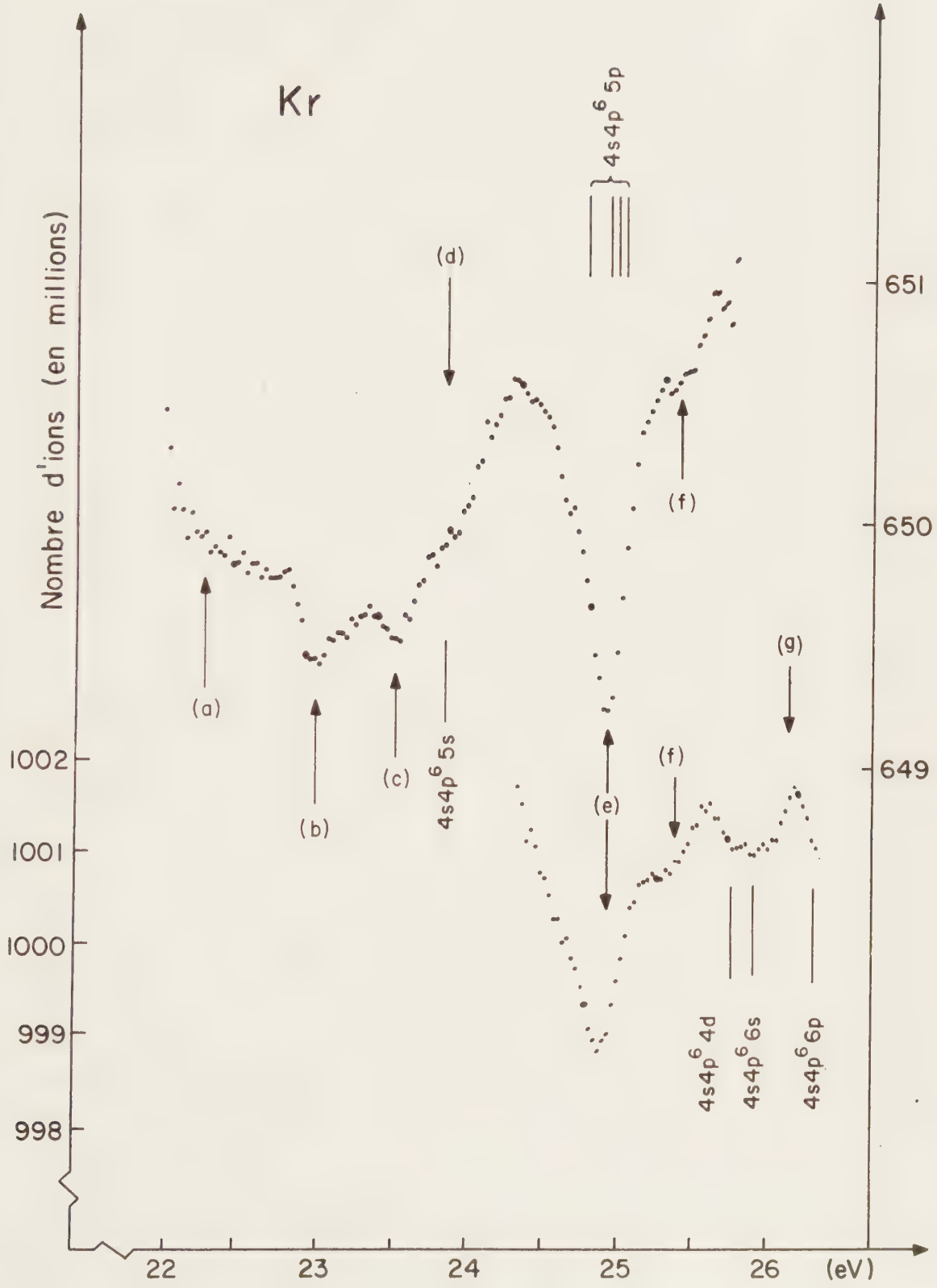

Kr
Nombre d'ions (en millions)
652
651
650
649
648
647
4
5
6
7
8
$4s^2 4p^6 \longrightarrow 4s4p^6$ nd
$4s^2 4p^6 \longrightarrow 4s4p^6$ np
$4s^2 4p^6 \longrightarrow 4s4p^6$ ns
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34 (eV)
Energie des électrons

Fig. 32



Energie des électrons

Fig. 33

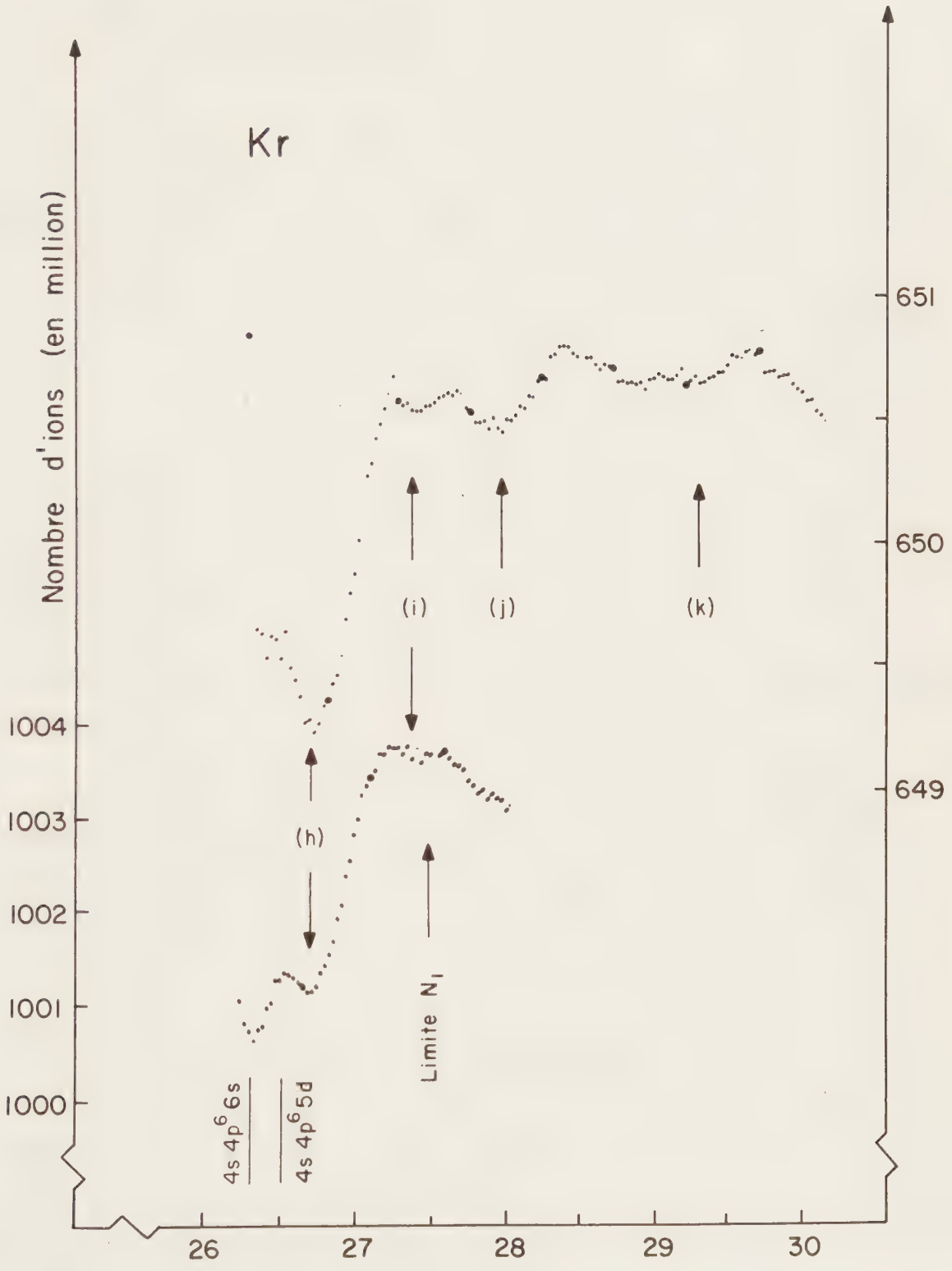

Kr
Nombre d'ions (en million)
651
650
649
1004
1003
1002
1001
1000
(h)
(i)
(j)
(k)
Limite N_1
$4s\,4p^6\,6s$
$4s\,4p^6\,5d$
26
27
28
29
30
Energie des électrons

Fig. 34

4 .5 Etude du xénon $(5s^2 5p^6)\,^1S_o$

Le spectre du Xénon a été enregistré entre 18 et 28 eV . Ce spectre, rapporté à la figure 35, présente, après soustraction d'une pente et d'une quadratique, une bosse importante sur laquelle se greffent des structures de moindre amplitude . Bien que moins étendue, cette bosse se retrouve sur les enregistrements d'autres auteurs ayant également procédé à l'étude de l'excitation du xénon par impact électronique (23,25) Il est probable que l'élargissement constaté ici soit artificiel et résulte du traitement que l'on a dû faire subir à l'enregistrement initial pour obtenir une vue d'ensemble des structures . On peut alors observer une correspondance certaine entre le spectre de la figure 35 et celui enregistré par Brion et Olsen (23) entre 18 et 23 eV . L'échelle d'énergie des figures 35, 36 et 37 est de 24 meV par point .

Pour bien mettre en évidence les différentes structures de l'enregistrement, nous avons, aux figures 36 et 37 cherché à les faire apparaître sur un fond présentant une faible pente . Ceci a été obtenu en divisant le spectre en quatre sections .

4 .5 .1 Excitation d'un électron interne

Comme dans le cas de l'argon et du krypton, des structures non identifiées pour l'instant (a, b, c) apparaissent au-dessous du premier niveau d'excitation simple $5s5p^6 6s$. La prise en considération du dédoublement singulet - triplet des niveaux $5s5p^6 6s$ et $5s5p^6 6p$ permet d'expliquer les structures d, e, f, et g . Les écarts entre les états singulets et triplets sont respectivement de 380 meV et de 250 meV . Rappelons que le dédoublement singulet - triplet observé pour les états nsns des élé-

ments alcalins conduit à des écarts de cet ordre : Be (0,32), Mg (0,28), Ca (0,21), Sr (0,19), Ba (0,25) eV.

Les structures j et l respectivement situées à 21,72 et 22,44 eV apparaissent à des énergies voisines de celles calculées pour les niveaux $5s5p^6 7s$ (21,80 eV) et $5s5p^6 8s$ (22,52 eV) . Cependant il faut noter que ces énergies sont précisément celles où apparaissent les transitions Y (21,715 eV) et Z (22,45 eV) observées par Samson (27) qui ne sauraient évidemment conduire aux états 7s ou 8s . Le même problème se pose d'ailleurs pour la structure i (21,40 eV) qui correspond, soit à la structure X (21,40 eV) rapportée par Samson, soit au niveau $5s5p^6 5d$ observé à 21,44 eV par Bergmark (148) qui, par impact électronique, à des énergies de 3 à 5 keV a pu mettre en évidence divers termes de la série $5s5p^6 nd$. L'accord en énergie est étroit entre nos valeurs et celles de Samson, et la possibilité pour qu'il s'agisse ici d'états doublement excités est sérieuse.

En m, une petite structure apparaît à 22,73 eV et est associée à l'état $5s5p^6 8p$ ou $5s5p^6 7d$. La limite O_1 des séries est située à 23,39 eV soit juste au-dessous du seuil O .

Dans le tableau suivant (Tableau 7) on résume les énergies des différentes structures attribuées à l'excitation simple . ($\Delta E = \pm 0,1$eV)

Tableau 7

Structure	Identification	Présent Travail eV	Brion et Olsen [a]	Samson [b]
d	$5s5p^5 6s$ (J = 1)	19,8	19,8	---
e	$5s5p^6 6s$ (J = 0)	20,18	20,08 [c]	---
f	$5s5p^6 6p$ (J = 1)	20,68	---	20,650 20,80
g	$5s5p^6 6p$ (J = 0)	20,93	---	20,93 21,05
i	$5s5p^6 5d$ ou X	21,40	21,44 [c]	21,40
j	$5s5p^6 7s$ ou Y	21,72	21,80	21,715
l	$5s5p^6 8s$ ou Z	22,44	22,32	22,45
m	$5s5p^6$ (8p ou 7d)	22,73	22,70	---

a Référence 23 b Référence 144

[c] d'après Bergmark (Référence 148)

4 .5 .2 Excitation de deux électrons extérieurs

Comme dans le cas du krypton, nous nous bornerons, étant donnée l'absence de toute classification dans cette région, à donner une liste des positions en énergie des niveaux attribués aux phénomènes de double excitation du type $5s^2 5p^6 \longrightarrow 5s^2 5p^4 mlm'l'$. Nous avons déjà envisagé la possibilité pour que les structures i, j, et l traduisent ce type d'excitation . Les autres niveaux sont donnés au tableau 8 . ($\Delta E = \pm 0,1$ eV)

Tableau 8

Structure	Energie (eV)
h	21,17
k	22,03
n	23,14
o	23,45
p	23,98
q	24,20
r	24,43
s	25,01
t	25,27
u	25,92
v	26,35
w	27,08

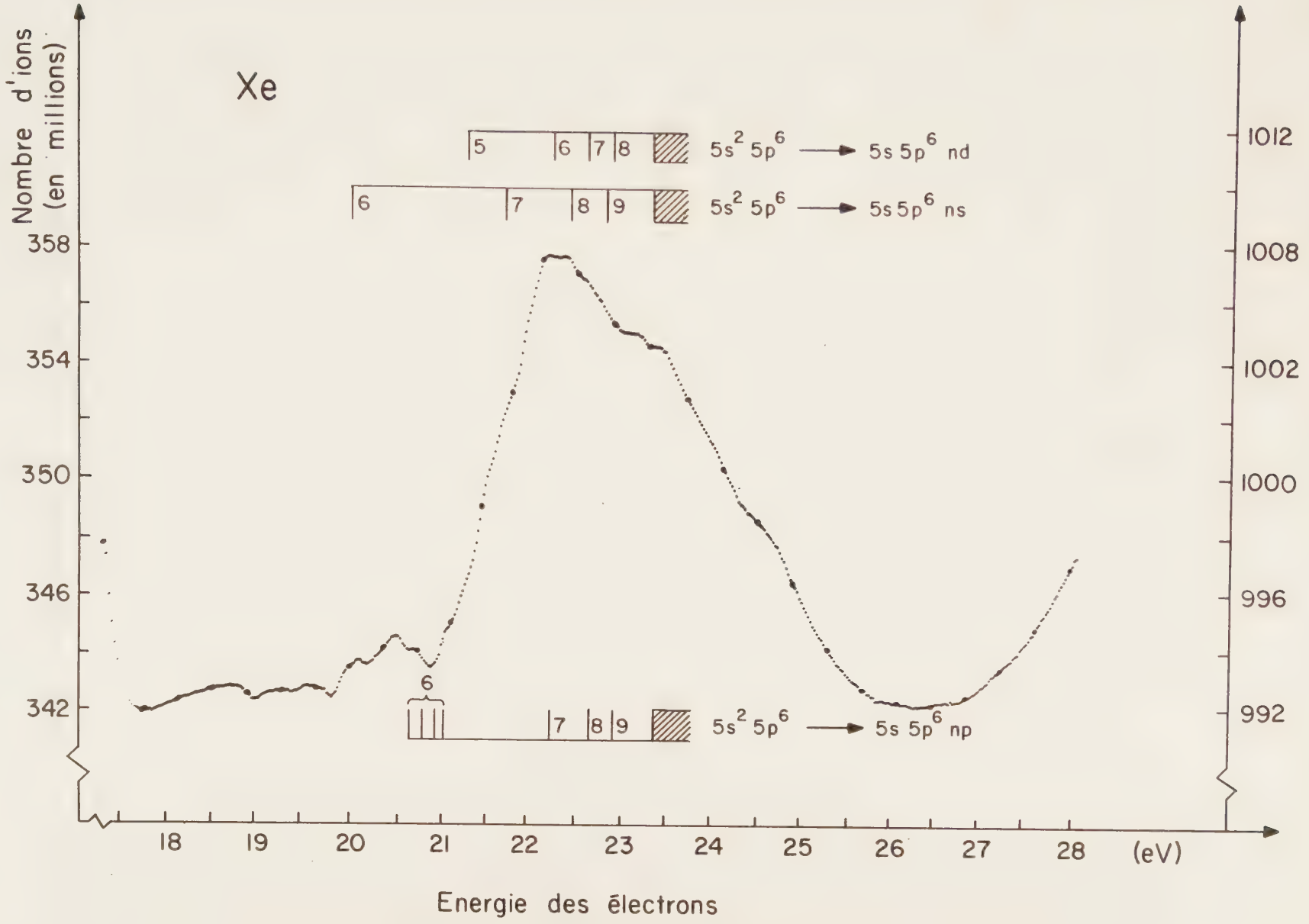

Xe
Nombre d'ions (en millions)
358
354
350
346
342
1012
1008
1002
1000
996
992
5 6 7 8
$5s^2 5p^6 \longrightarrow 5s\,5p^6\,nd$
6 7 8 9
$5s^2 5p^6 \longrightarrow 5s\,5p^6\,ns$
6
7 8 9
$5s^2 5p^6 \longrightarrow 5s\,5p^6\,np$
18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 (eV)
Energie des électrons

Fig. 35

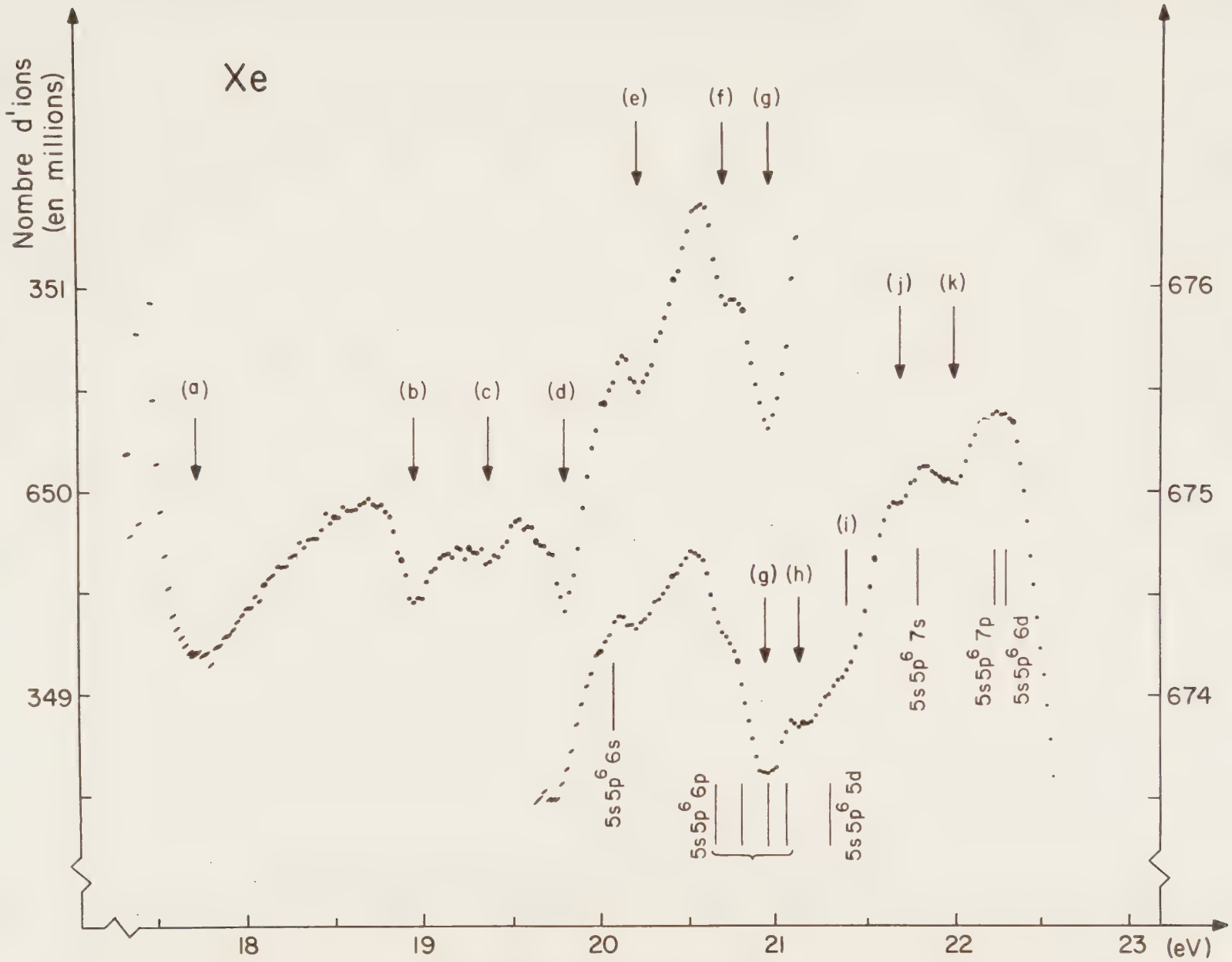

Xe
Nombre d'ions (en millions)
351
650
349
676
675
674
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
5s5p⁶6s
5s5p⁶6p
5s5p⁶5d
5s5p⁶7s
5s5p⁶7p
5s5p⁶6d
18
19
20
21
22
23
(eV)
Energie des électrons

Fig. 36

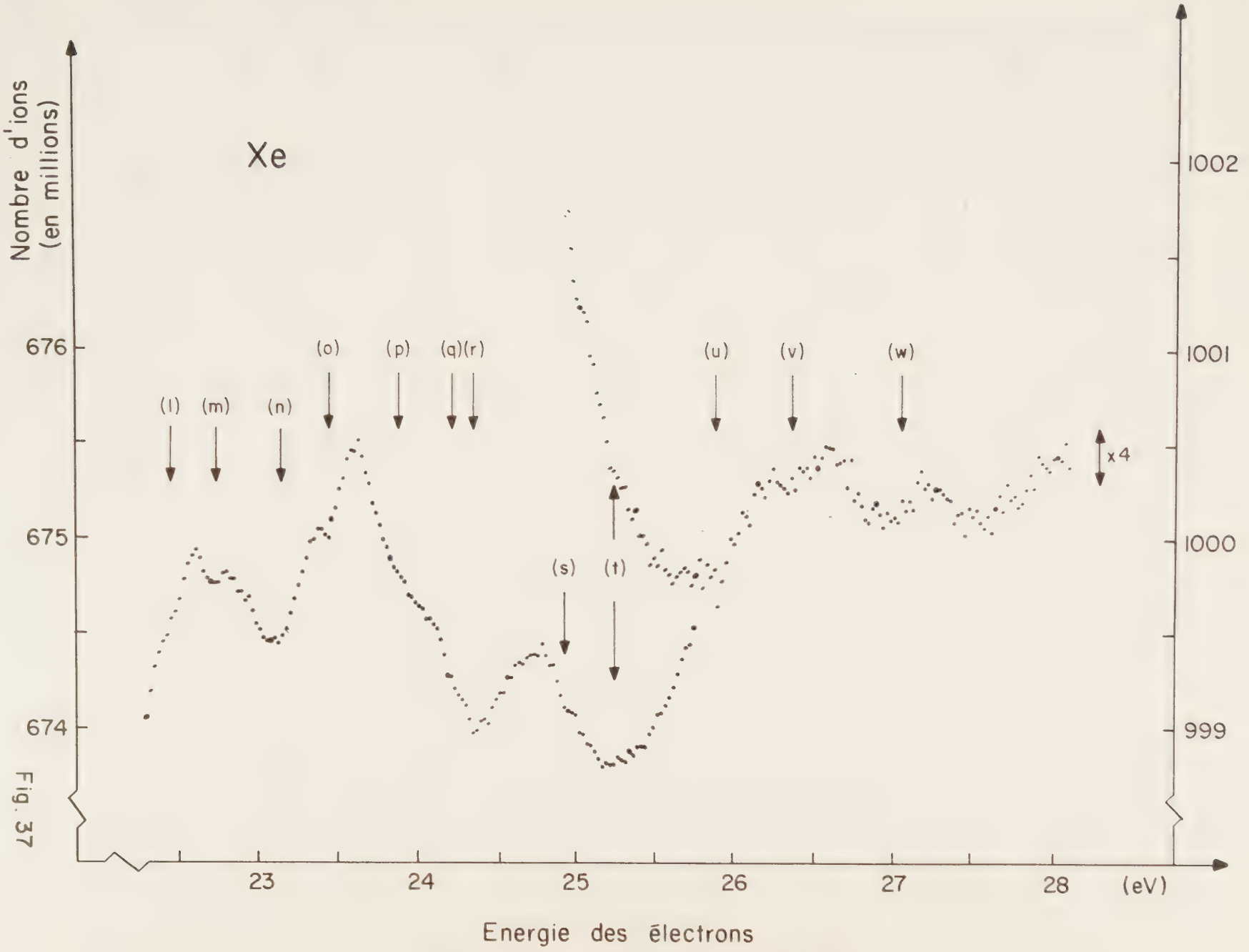

Xe
Nombre d'ions (en millions)
676
675
674
1002
1001
1000
999
(l)
(m)
(n)
(o)
(p)
(q)(r)
(s)
(t)
(u)
(v)
(w)
x4
23
24
25
26
27
28
(eV)
Energie des électrons

Fig. 37

CONCLUSION

Un des points sur lequel nous voulons revenir concerne l'aspect technique de ce travail . L'appareil que l'on a réalisé a répondu immédiatement à nos espoirs les plus ambitieux.

La contamination des surfaces par les huiles a été réduite à tel point que la durée normale de fonctionnement continu a été portée à trois mois . Grace à un courant électronique important, dont la distribution en énergie efficace est bonne, et à l'injection dans la chambre de collision d'un grand nombre d'atomes par seconde, le nombre d'ions créés par unité de temps est considérable. La géométrie de la chambre de collision permet une focalisation correcte des ions à l'entrée du spectromètre de masse dont la sensibilité s'est révélée très bonne . Quant à la technique de comptage utilisée, elle a prouvé son efficacité puisqu'il a été possible, rappelons-le, d'obtenir un rapport signal sur bruit de l'ordre de 50000.

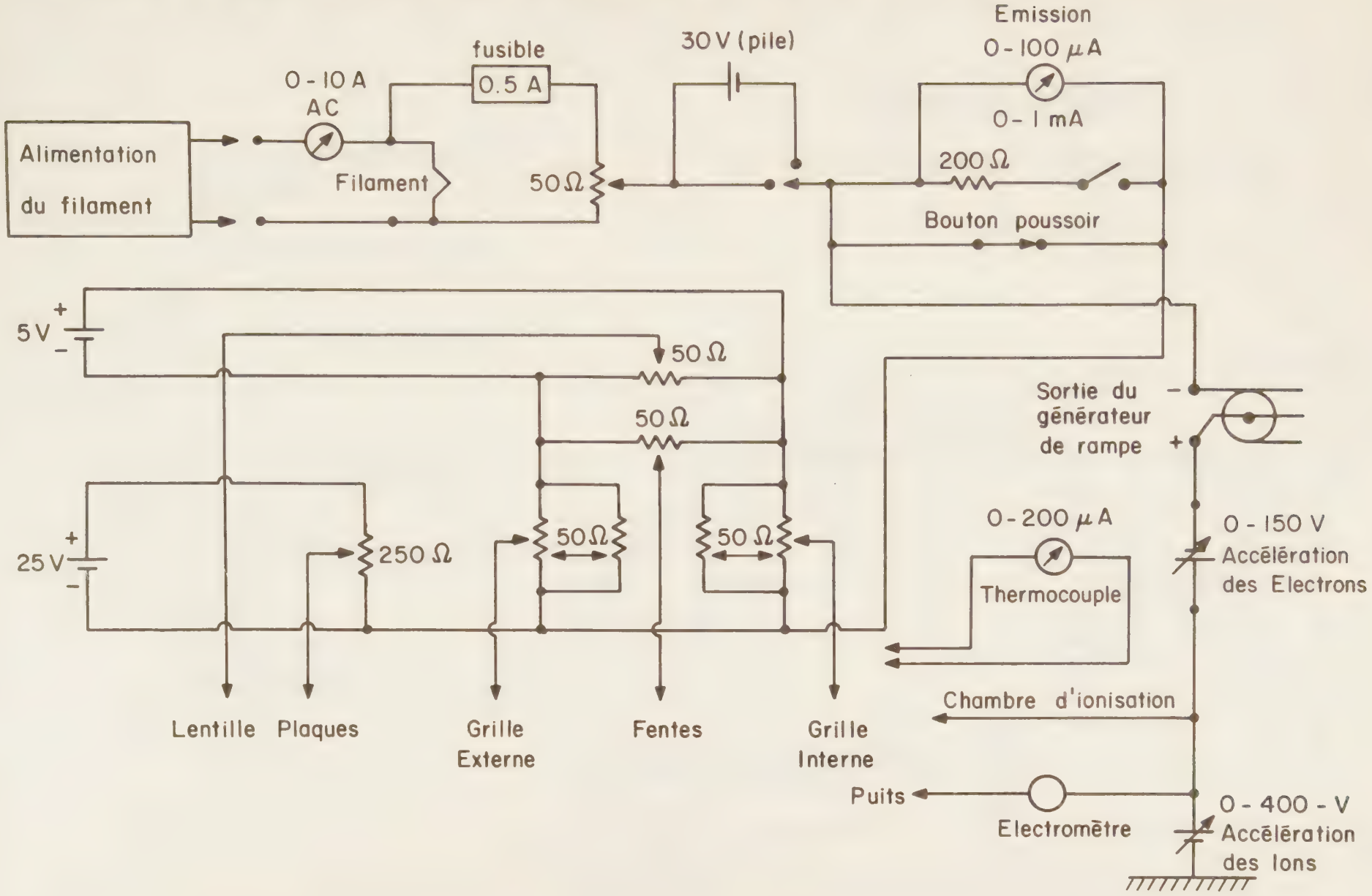
A notre connaissance, il n'existe aucun appareil, consacré à l'enregistrement des courbes de section efficace d'ionisation, dont les performances puissent être comparées à celles de l'appareil décrit ici . Il nous semble que le progrès réalisé soit qualitativement comparable à celui enregistré lors de la mise au point des sélecteurs d'électrons .

Quant aux résultats expérimentaux, nous avons déjà indiqué que

c'est la première fois que de tels spectres sont obtenus à partir de l'enregistrement de courbes de section efficace d'ionisation . Ils constituent une contribution à l'étude des phénomènes d'excitation dans les gaz rares, un approfondissement de divers aspects de ces phénomènes déjà étudiés dans d'autres laboratoires par des techniques différentes et présentent plusieurs traits originaux . Bien entendu, on ne peut prétendre à une finesse comparable à celle présentée par la spectroscopie d'absorption U-V . Il faudrait pour cela réduire par un facteur 100 la largeur de la distribution en énergie, ce qui ne sera vraisemblablement pas réalisé avant plusieurs années . Cependant la technique utilisée ici a fait ses preuves et l'on peut être résolument optimiste quant aux succès qu'elle est appelée à connaître .

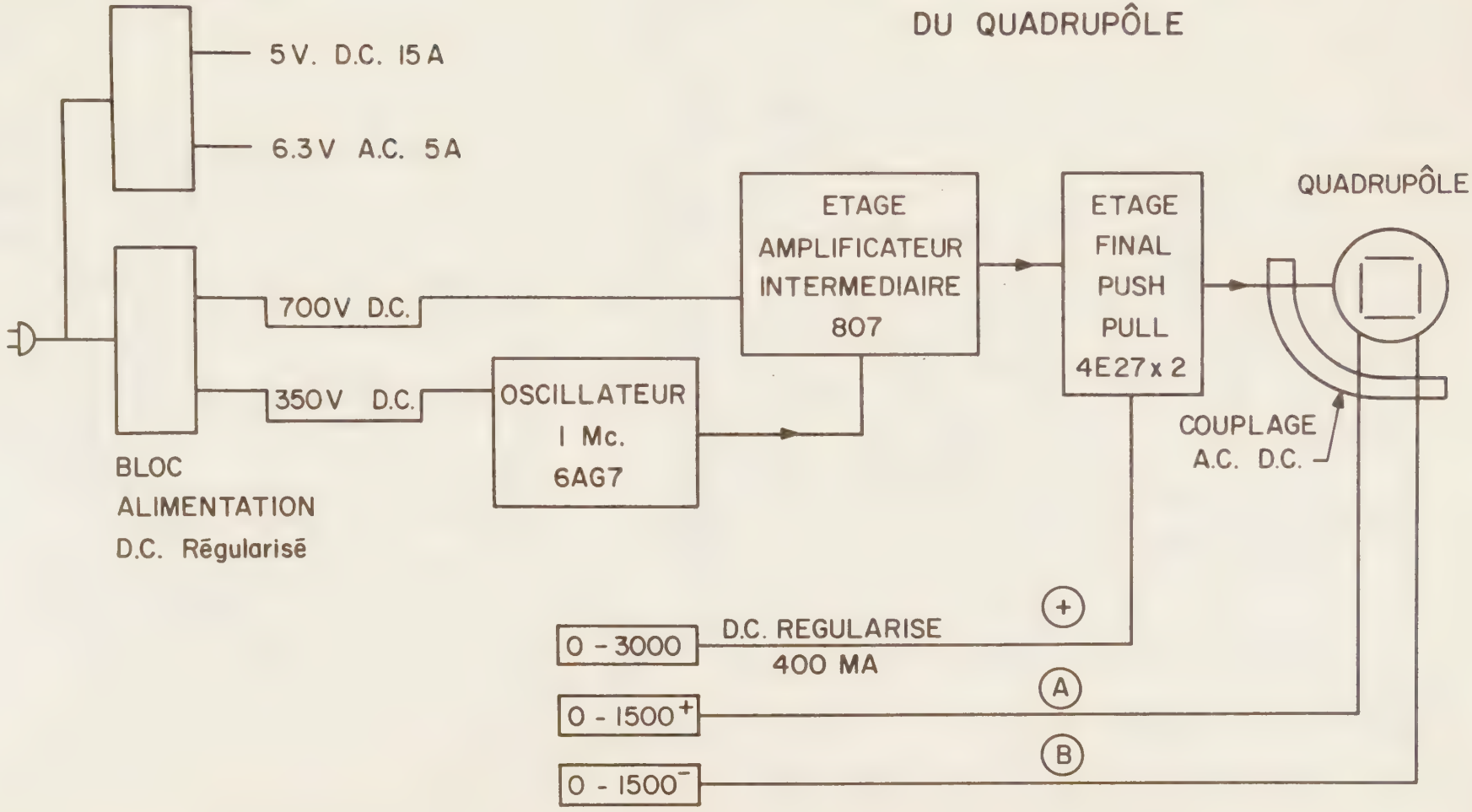
ANNEXES

CIRCUIT D'ALIMENTATION DU SELECTEUR ET DE LA SOURCE



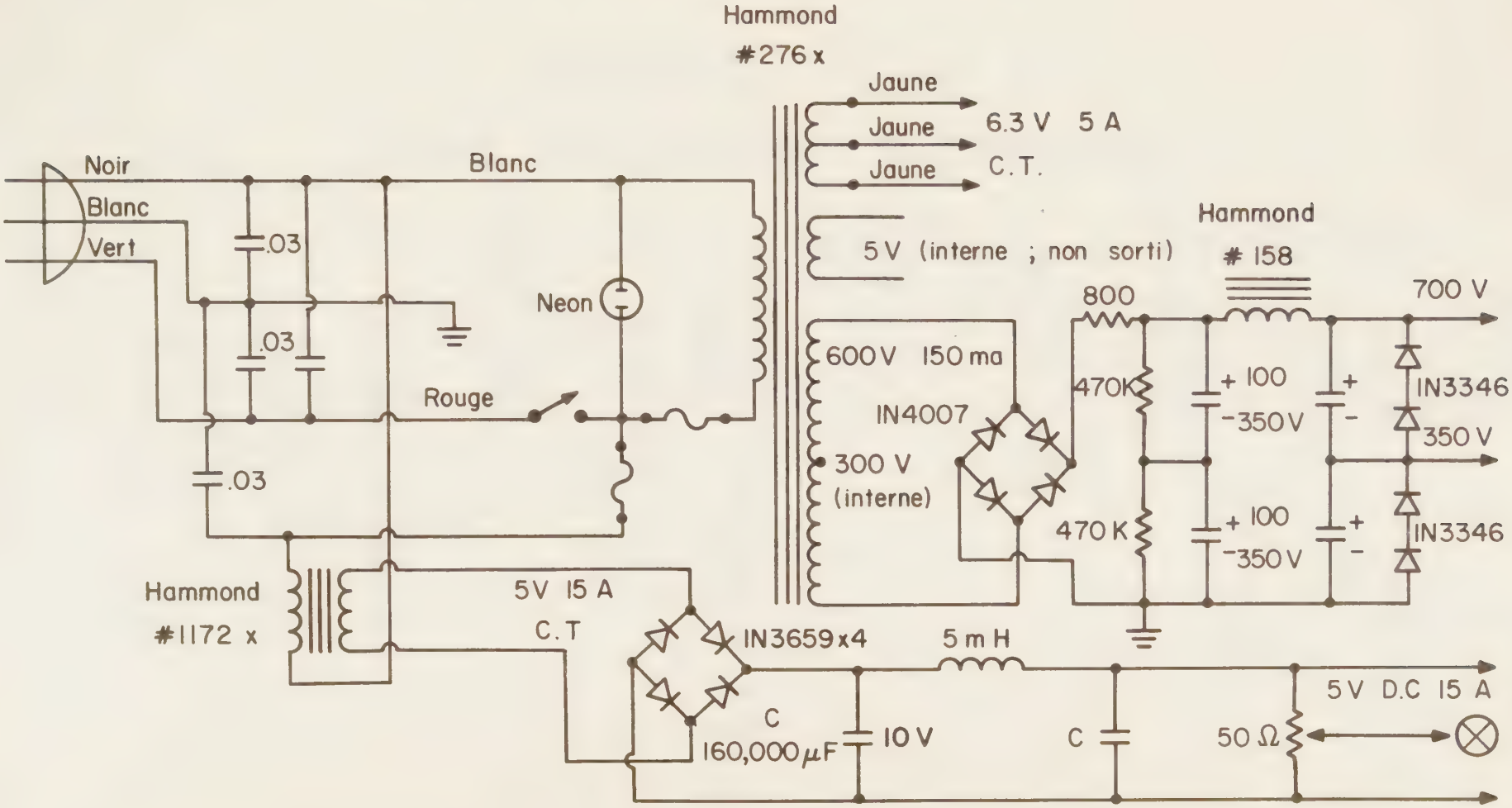
Annexe 1

DIAGRAMME GLOBAL
DE L'ELECTRONIQUE D'ALIMENTATION
DU QUADRUPÔLE



BLOC D'ALIMENTATION

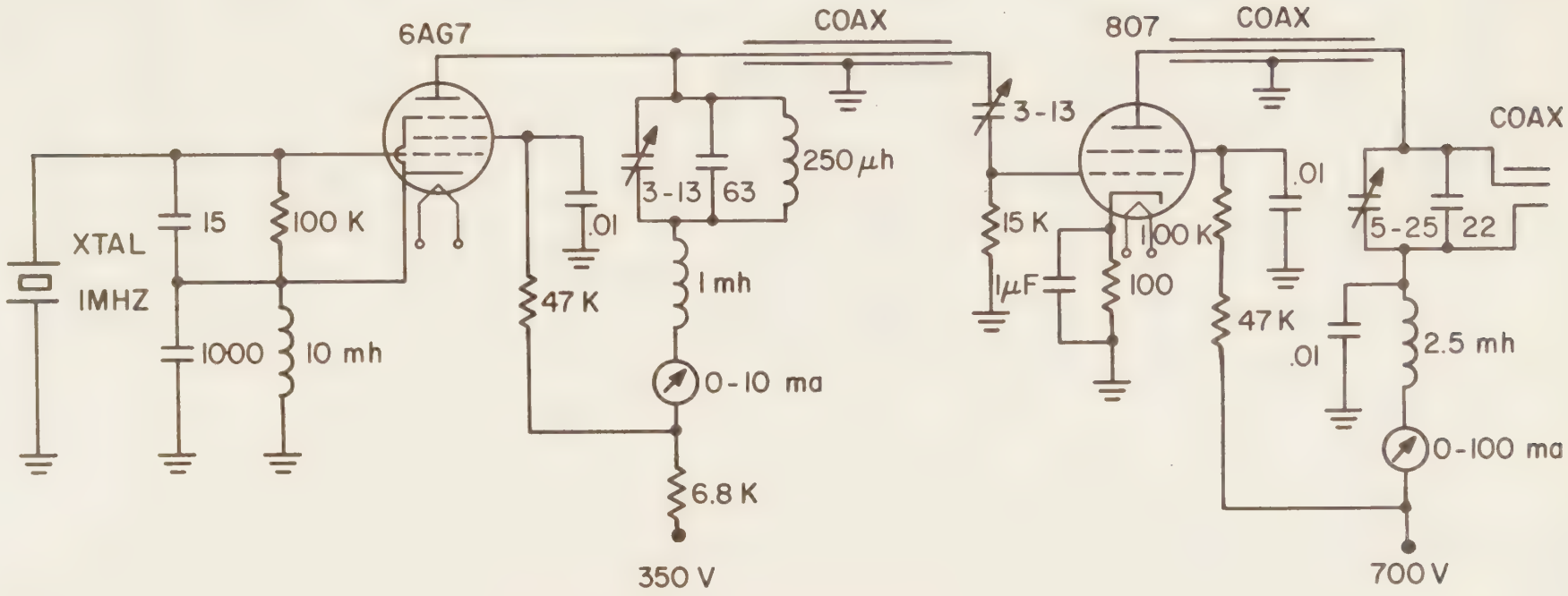
5 V D.C. et 6.3 V ; 350 V et 700 V D.C.



Annexe 2-2

OSCILLATEUR A I MHZ ET

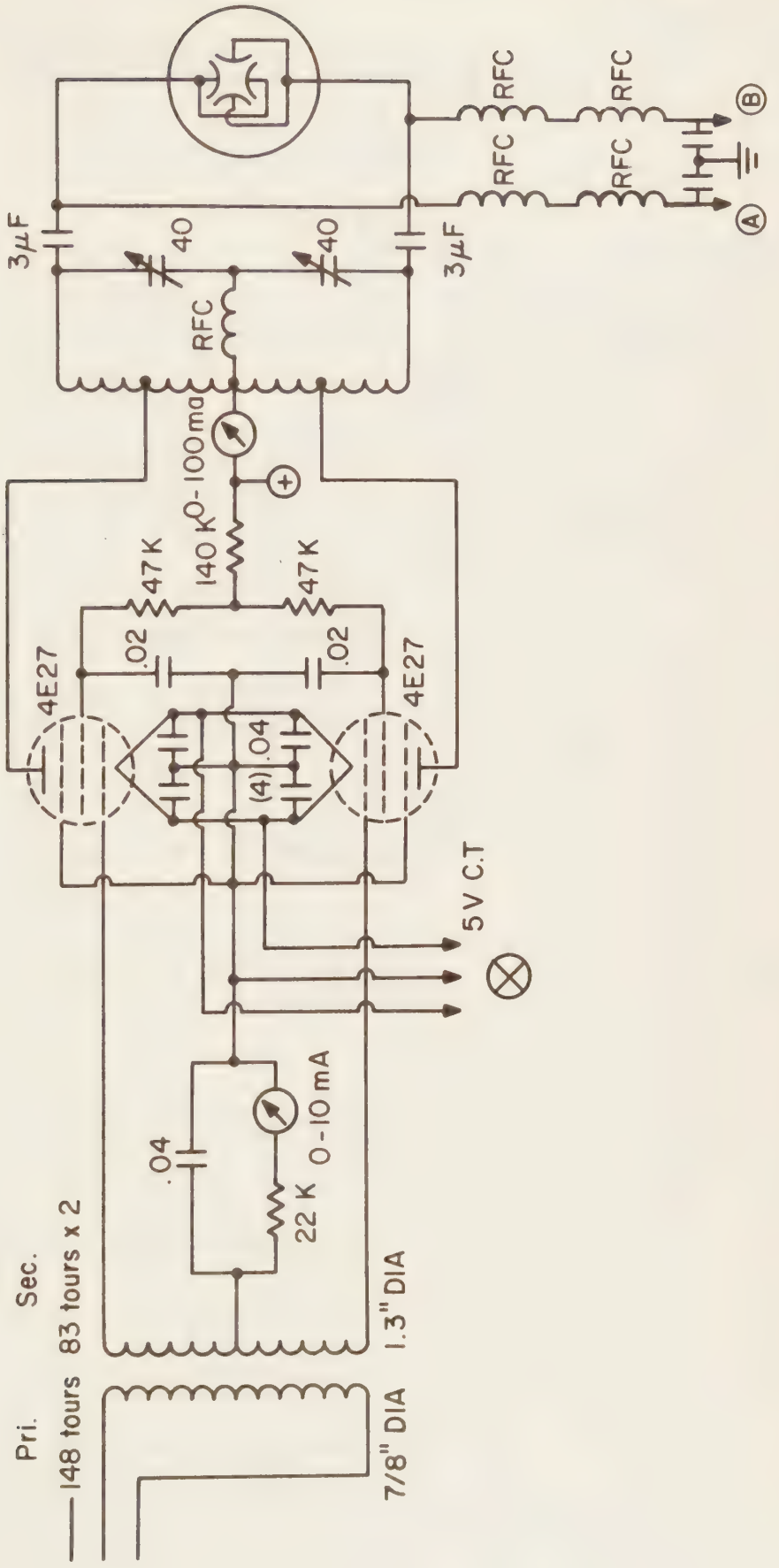
ETAGE AMPLIFICATEUR INTERMEDIAIRE



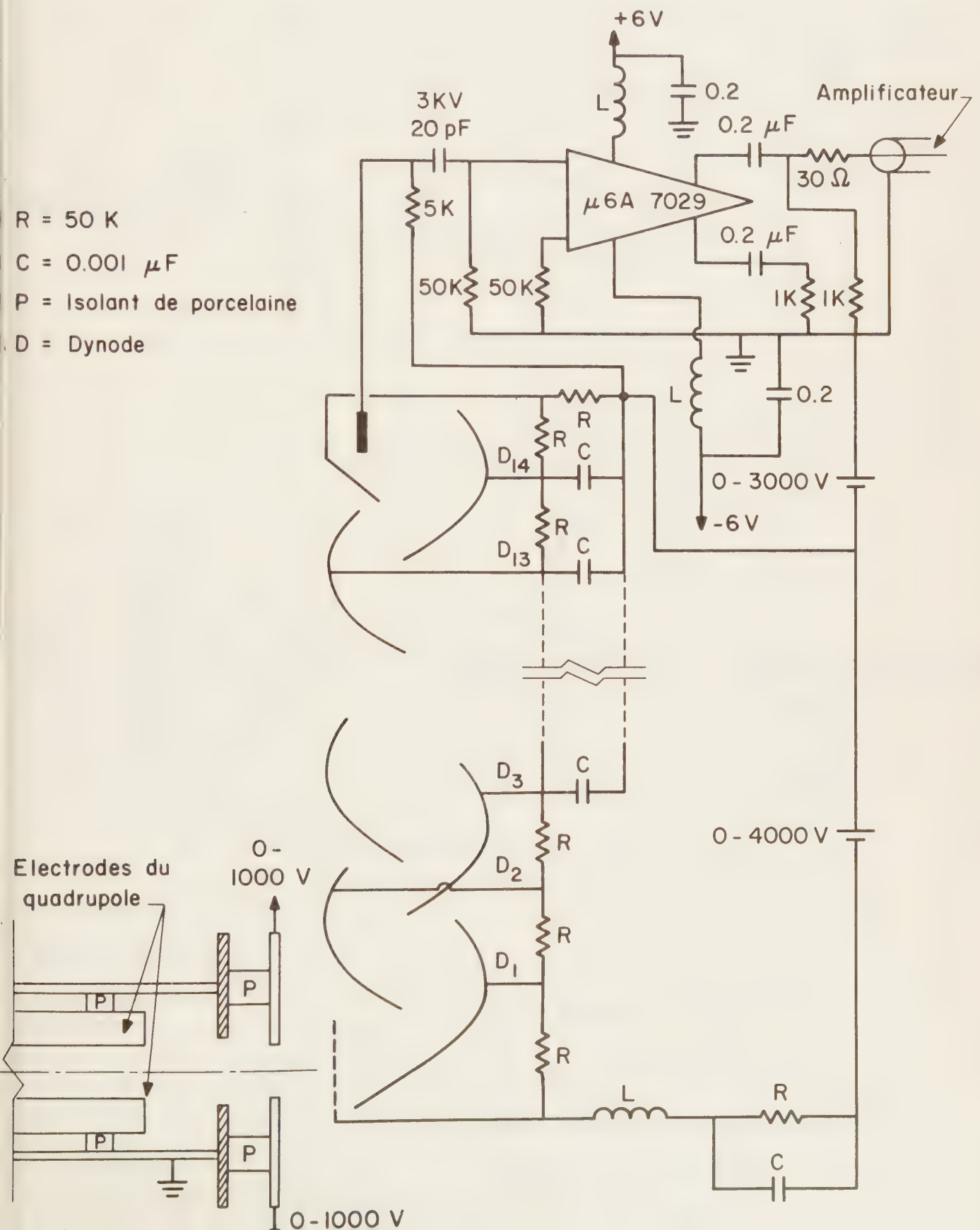
Annexe 2-3

ETAGE FINAL (Push - Pull)

ET COUPLAGE AC - DC

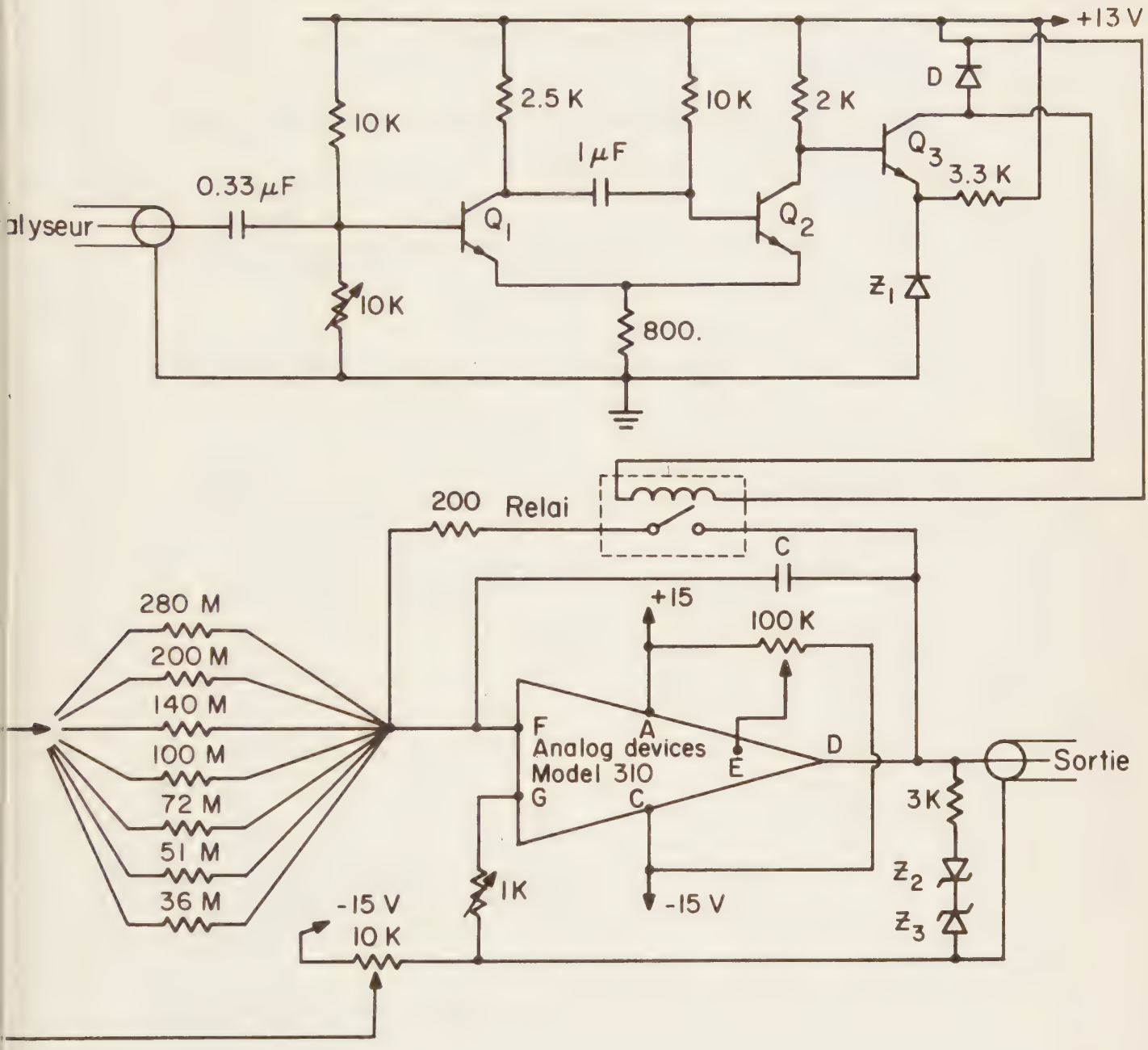


MULTIPLICATEUR D'ELECTRONS ET PREAMPLIFICATEUR

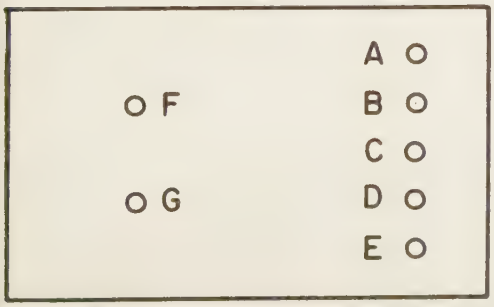


GENERATEUR DE RAMPE

Annexe 4



Vue de dessous de
l'amplificateur 310



Z_1 : IN753

Z_2 , Z_3 : Zener 15 V

Relai : Magnecraft No W101MX1

Q_1 , Q_2 , Q_3 = 2N3015

C : 0.15 μF , Polystyrene

programmes APL

(Pour le calcul des paramètres caractérisant un profil de FANO)

```
      ∇CONVOL[□]∇
    ∇ M←F CONVOL X;I
[1]   I←1+M←0
[2]   →((I←I+1)≤ρX)/2+0×ρρM←M,F[(ρF)+(-I-⍳I×I≤ρF),-(ρF)-⍳(ρF)×I>ρF]+.×X[(⍳I×I≤ρF),I-(ρF)-⍳(ρF)×I>ρF]
[3]   M←(M+M[ρM])×X[(ρM)-1+(ρF)-⌊(+/F×(⍳ρF)∘.+/F)+0.5]
    ∇


      ∇PROFIL[□]∇
    ∇ PROFIL
[1]   PROF←((Q*2)+(4×Q×(E-ER)∘.F)-1)∘.÷(1+(4×((E-ER)*2)∘.×(F*2)))
    ∇


      ∇SAM[□]∇
    ∇ SAM
[1]   CONT←(G×(2+(E-ER)))∘.+(((Q*2)+(4×Q×(E-ER)∘.F)-1)∘.÷(1+(4×((E-ER)*2)∘.×(F*2))))
[2]   R←DIS CONVOL CONT
[3]   R←R[((R⍳⌊/R)-K)+⍳(K+L)]
[4]   R←R×(1∘.÷(⌈/R)-(⌊/R)))
[5]   EX←EXP∘.÷(((⌈/EXP)-(⌊/EXP))∘.÷((⌈/R)-(⌊/R)))
[6]   EX←EX-((⌊/EX)-(⌊/R))
[7]   SAMM←+/((EX[J]-R[J+⍳ρR])*2)
    ∇


      ∇ FIT '[□]∇
    ∇  FIT
[1]   I←1
[2]   Q←Q0
[3]   F←F0
[4]   V←10
[5]   SOM←20ρ0
[6]   Z←1
[7]   Y←1
[8]   SAM
[9]   SOM[I+1]←SAMM
[10]  →(11 12)[1+((I←I+1)>2)]
[11]  →8,0ρ(Q←Q-(Q0∘.×V))
[12]  Q←Q+((Q0∘.×V)×((-1)*(Z←Z+(SOM[I]>SOM[I-1]))))
[13]  SOM[I-2]←0
[14]  →(8 15)[1+(Z=3)]
[15]  SOM[2]←SOM[I-1]
[16]  I←3
[17]  F←F-(F0∘.×V)
[18]  SAM
[19]  SOM[I]←SAMM
[20]  F←F+((F0∘.×V)×((-1)*(Y←Y+(SOM[I]>SOM[I-1]))))
[21]  SOM[(I←I+1)-3]←0
[22]  →(18 23)[1+(Y=3)]
[23]  SOM[2]←SOM[I-2]
[24]  →(25 26)[1+(V=100)]
[25]  →6,0ρ(I←2),0ρ(V←100)
[26]  ('SOM=';SOM[2];'Q=';Q;'F=';F)
    ∇
```

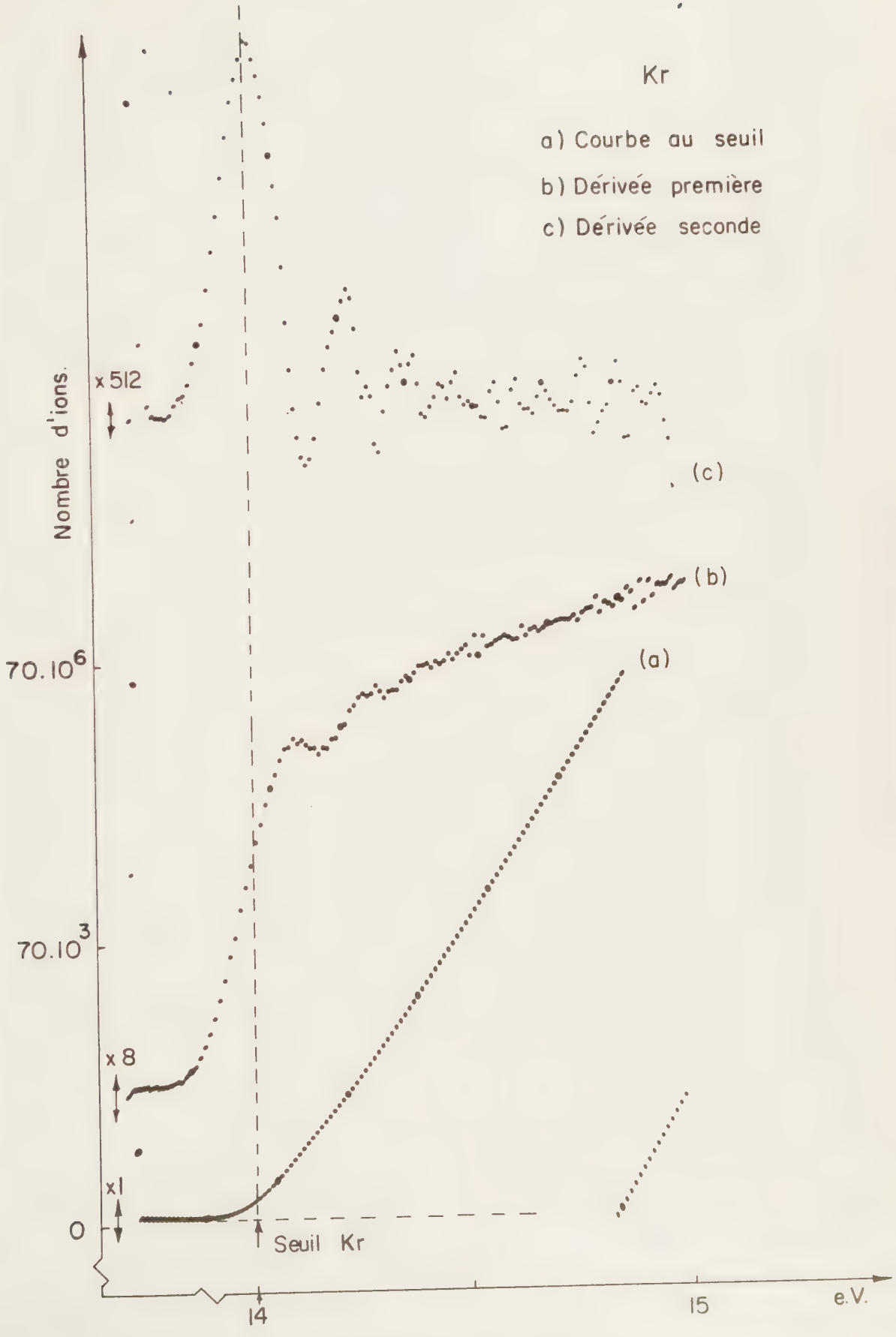

Kr
a) Courbe au seuil
b) Dérivée première
c) Dérivée seconde
Nombre d'ions
x 512
(c)
(b)
(a)
70.10^6
70.10^3
x 8
x 1
0
Seuil Kr
14
15
e.V.
Energie des électrons

Fig. 38

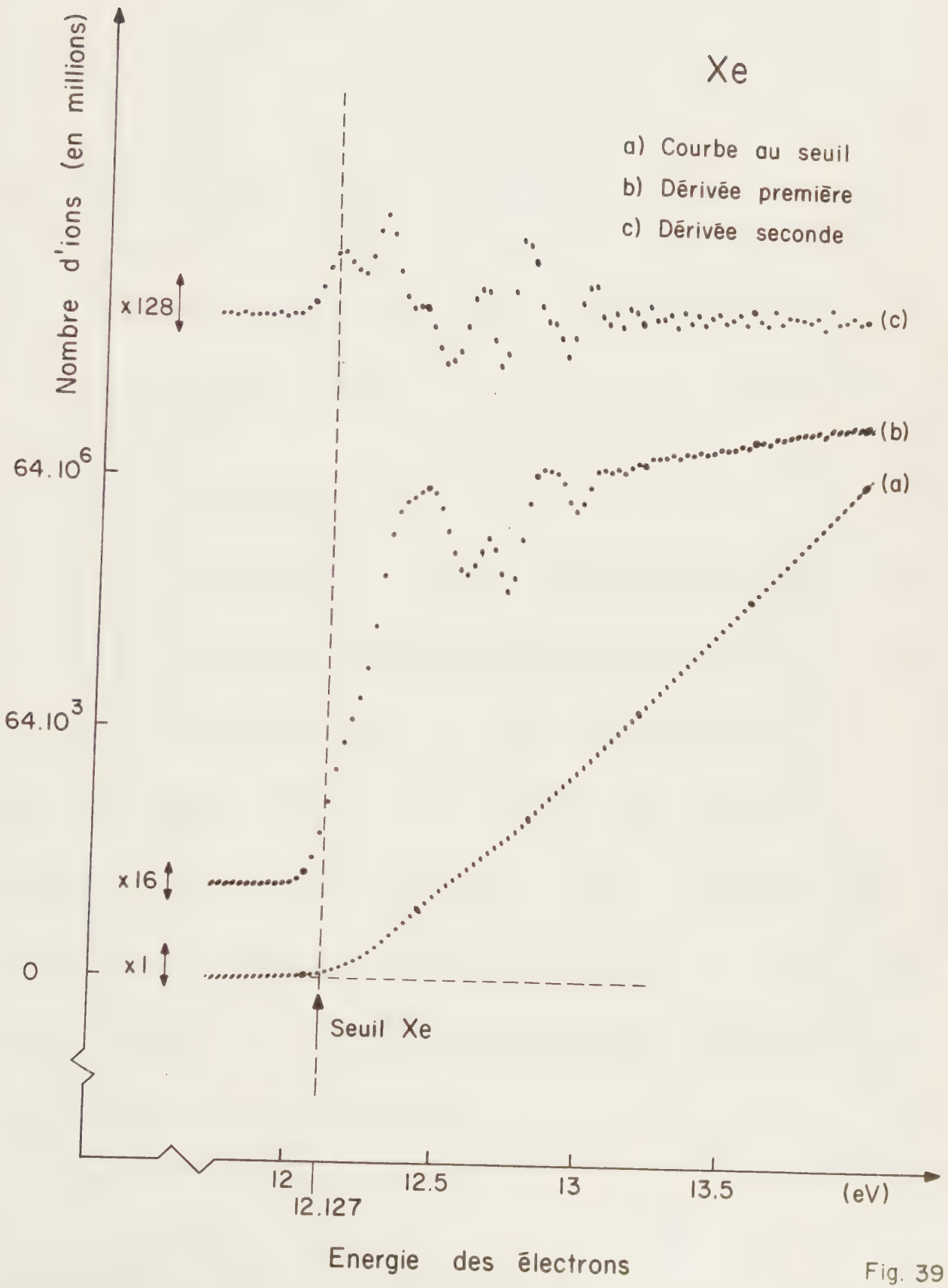

Xe
a) Courbe au seuil
b) Dérivée première
c) Dérivée seconde
Nombre d'ions (en millions)
x128
(c)
(b)
(a)
64.10^6
64.10^3
x16
x1
0
Seuil Xe
12
12.127
12.5
13
13.5
(eV)
Energie des électrons

Fig. 39

BIBLIOGRAPHIE

1. G.H. WANNIER, Phys. Rev. 90, 817 (1953).

2. S. GELTMAN, Phys. Rev. 102, 171 (1956).

3. R. K. PETERKOP, Proc. Phys. Soc. (London) A77, 1220 (1962).

4. M. R. H. RUDGE, M.J. SEATON, Proc. Phys. Soc. (London) 83, 680 (1964).

5. K. OMIDVAR, Phys. Rev. Letters 18, 153 (1967).

6. A. TEMKIN, Phys. Rev. 16, 835 (1966).

7. I. VINKALNS, M. GAILITIS, 5° congrès international sur la physique des collisions électroniques et atomiques, Leningrad, 1967, pp. 648.

8. C.E. BRION, G.E. THOMAS, 5° congrès international sur la physique des collisions électroniques et atomiques, Leningrad, 1967, pp. 53.

9. C.E. BRION, G.E. THOMAS, Phys. Rev. Letters 20, 241 (1968).

10. C.E. BRION, G.E. THOMAS, Int. J. Mass Spectrometry and Ion Physics, 1, 25 (1968).

11. G.J. KRIGE, S.M. GORDON, P.C. HAARHOFF, Zeits. F. Naturf, 23a, 1983 (1968).

12. P. MARCHAND, C. PAQUET, P. MARMET, Phys. Rev. 180, 1 pp. 123-132 (1969).

13. P. MARCHAND, Etude de l'ionisation de l'argon et de l'hélium par impact électronique, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec (1969).

14. H. BEUTLER, Z. Phys. 93, 177 (1935)

15. P.H. METZGER, G.R. COOK, J. Opt. Soc. of am. 55, n° 5, pp. 516-520 (1965).

16. R.E. HUFFMAN, Y. TANAKA, J.E. LARRABEE, J. Chem. Phys. 39, 902 (1963).

17. R.E. HUFFMAN, Y. TANAKA, J.E. LARRABEE, Appl. Opt. 2, 947 (1963).

18. J.D. MORRISSON, J. Chem. Phys, 40, 9, 2488 (1964).

19. J.P. BURNS, Proc. III^rd Int. Conf. Atomic collis. Process, London, 1963, pp. 451.

20. C.E. BRION, C.R. EATON, L.A.R. OLSEN, G.E. THOMAS, Chem. Phys. Letters 3, 8 pp. 600-602 (1969).

21. F.H. COLLINS, R.E. WINTERS, G.E. ENGERHOLM, J.Chem. Phys. 49 n° 6, pp. 2469-2472 (1968).

22. F. TUFFIN, Thèse de doctorat, Université de Rennes, Faculté des Sciences de Brest, 1968.

23. C.E. BRION, L.A.R. OLSEN, J. Phys. B : Atomic and molecular Phys. 3, pp. 1020-1033 (1970).

24. J.A. SIMPSON, G.E. CHAMBELAIN, S.R. MIELCZAREK, Phys. Rev. 139, n° 4A, pp. 1039-1041 (1965).

25. J.A. SIMPSON, S.R. MIELCZAREK, J. COOPER, J. Opt. Soc. Am. 54, 269 (1964).

26. J.A.R. SAMSON, Phys. Rev. 132 n° 5, pp. 2122-2124 (1963).

27. J.A.R. SAMSON, Phys. Lesters. 8 n° 2, pp. 107-109 (1964).

28. K. CODLING, R.P. MADDEN, Phys. Rev. Letters 12 n° 4, pp. 106-108 (1964).

29. R.P. MADDEN, K. CODLING, Autoionization spectra of the noble gases, DANS = Autoionization ed. par Aaron Temkin, Baltimore, Monobook Corp. 1966, pp. 129-151.

30. P.D. BURROW, Phys. Rev. A. 2 n° 5, pp. 1774-1778 (1970).

31. J.T. GRISSOM, R.N. COMPTON, W.R. GARRETT, Phys Letters, 30A n° 2, pp. 117-118 (1969).

32. M.E. RUDD, Phys. Rev. Letters 13 n° 16, pp. 503-505 (1964).

33. M.E. RUDD, Phys. Rev. Letters 15 n° 14, pp. 580-581 (1965).

34. H. SUZUKI, A. KONISHI, M. YAMAMOTO, K. WATIYA, J. Phys. Soc, Japan, 28, pp. 534-535 (1970).

35. W. MELHORN, Phys. Letters 21 n° 2, pp. 155-156 (1966).

36. J.A. SIMPSON, M.S. MANNENDAL, S.R. KUSZCZAREK, Phys. Rev. 150 n° 1, pp. 76-78 (1966).

37. S.M. SILVERMAN, E.N. LASSETTRE, J. Chem. Phys. 40 n° 5, pp. 1265-1271 (1964).

38. H.G.M. HEIDEMAN, M.L.H. HUIJSEN, C. SMIT, Physica, 47, pp. 159-164 (1970).

39. P.D. BURROW, G.J. SCHULZ, Phys. Rev. Letters 22 n° 24 (1969), pp. 1271-1273.

40. P.D. BURROW, G.J. SCHULZ., 6e conf. interm. sur la physique des collisions électroniques et atomiques MIT - Cambridge Massachussetts (1969), pp.561-562.

41. D.E. COLOFF, A. ZECCA, Phys. Rev. A. 1 n° 2, pp. 241-249 (1970).

42. A. LE HADJI, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Brest, 1970.

43. C.E. KUYATT, J.A. SIMPSON, S.R. MIELCZAREK, Phys. Rev. 138 n° 2A, pp. 385-399 (1965).

44. A.K. EDWARDS, M.E. RUDD, Phys. Rev. 170 n° 1, pp. 140-144 (1968).

45. M.E. RUDD, D.V. LANG, 4th Internat. Confer. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Université Laval, Québec, 1965, (pp. 153-158).

46. G.J. SCHULZ, Phys. Rev. Letters 10 n° 3, pp. 104-105 (1963).

47. E. BARANGER, E. GERJUOY, Phys. Rev. 106, 1182 (1957).

48. D.P. STEVENSON, J. Am. Chem. Soc. 82 n° 13, pp. 5961-5966 (1960).

49. G.J. SCHULZ, Phys. Rev. 136 n° 3A, 650 (1964).

50. G.J. SCHULZ, Phys. Rev. Letters 12, 583 1964).

51. C.J. SCHULZ, J.W. PHILBRICK, Phys. Rev. Letters 13, 477 (1964).

52. F.M. PICHANICK, J.A. SIMPSON, Phys. Rev. 168 n° 1, pp. 64-70 (1968).

53. R.M. COMPTON, J.A. STOCKDALE, F.W. REINHARDT, Phys. Rev. 180 n° 1, pp. 111-120 (1969).

54. H. KLEINPOPPEN, V. RAIBLE, Phys. Letters 18 , 24 (1965).

55. J.W. McGOWAN, E.M. CLARKE, E.K. CURLEY, Phys. Rev. Letters 15 n° 24 pp. 917-920 (1965).

56. A. WEINGARTSHOFER, H. EHRHARDT, V. HERMAN, F. LINDER, Phys. Rev. A, 12 n° 2, pp. 294-304 (1970).

57. H. EHRHARDT, L. LANGHAUS, F. LINDER, Zeitsch. F. Phys. 214, pp. 179-194 (1968).

58. H. EHRHARDT, K. WILLMAN, Zeitsch. F. Phys. 203, pp. 1-7 (1967).

59. D. ANDRICK, H. EHRHARDT, Zeitsch. F. Phys. 192, pp. 99-106 (1966).

60. G.E. CHAMBERLAIN, H.C.M. HEIDEMAN, Phys. Rev. Letters 15 n° 8, pp. 338-339 (1965).

61. C.E. KUYATT, J.A. SIMPSON, S.R. MIELCZARECK, J. Chem. Phys. 44 n° 2, pp. 437-439 (1966).

62. H.C.M. HEIDEMAN, C.E. KUYATT, G.E. CHAMBERLAIN, J. Chem Phys. 44 n° 1, pp. 355-358 (1966).

63. J.T. GRISSOM, W.K. GARRETT, R.N. COMPTON, Phys. Rev. Letters 23 n° 18, pp. 1011-1014 (1969).

64. F.W. ASTON, Mass Spectra and Isotopes, N.Y. Longman's, Green, 1942.

65. E. LINDHOLM, Rev. Sc. Instr. 31, 210 (1960).

66. P. MARMET, J.D. MORRISSON, J. Chem. Phys. 36, 1238 (1962).

67. Y. PETIT-CLERC, J.L. CARETTE, Vacuum, 18, 7 (1968).

68. Y. PETIT-CLERC, J.D. CARETTE, Rev. Sc. Instr. 39, 933 (1968).

69. Y. PETIT-CLERC, L'influence des bombardements électroniques sur le potentiel des surfaces métalliques dans un vide moyen, thèse de doctorat, Université Laval, 1971.

70. N.F. RAMSEY, Molecular beams, Oxford, Clarendon Pr. 1963, pp. 11-21.

71. E.H. KENNARD, Kinetic theory of gases, N.Y. McGraw Hill, 1938, p. 149.

72. P. CLAUSING, Physica, 9, 65 (1929).

73. P. CLAUSING, Zeitsch. F. Phys. 66, 471 (1931).

74. Y.S. TROITSKII, Sov. Phys. JETP, 14, 281 (1962).

75. A. HUGHES, U. ROJANSKI, Phys. Rev. 34, 284 (1929).

76. P. MARMET, L. KERWIN, Can. J. Phys. 38, 787 (1960).

77. RUDBERG, Proc. Roy. Soc. London, série A, 129, 628 (1930).

78. A. DELACE, J.D. CARETTE, Can. J. Phys. (à paraître) (1971).

79. D. ROY, J.D. CARETTE, App. Phys. Letters 16, 413 (1970); Rev. Phys. App. (à paraître); Rev. Sci. Instr. (à paraître).

80. D. ROY, Etude théorique des spectromètres électrostatiques, Thèse de maîtrise, Université Laval, Québec, 1971.

81. P. ALLARD, Etude expérimentale d'un sélecteur d'électrons, Thèse de maîtrise, Université Laval, Québec, 1968.

82. P. MARMET, Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec (1960).

83. R. CARBONNEAU, P. MARMET, Communication au 38e congrès de l'ACFAS, Université Laval, Québec (1970).

84. W. PAUL, H. STEINWEDEL, Z. Naturforsch. 8A, 448 (1953).

85. W. PAUL, H.P. REINHARD, U. von ZAHN, Z. Physik, 152, 143 (1958).

86. P. MARCHAND, P. MARMET, Can.J. Phys. 42, 1924 (1964).

87. P. MARCHAND, Thèse de maîtrise, Université Laval, Québec, 1964.

88. W. ARNOLD, J. Vacuum Sci. Tech. 7, 191, (1970).

89. W.M. BRUBAKER, J. TUHL, Rev. of Sci. Instr. 35, 1007 (1964).

90. W.M. BRUBAKER, W.S. CHAMBERLIN, in Recent developments in Mass spectroscopy, Kyoto (Japon) 1970, p. 98 (University Park Press).

91. P. MARMET, Jour. of vacuum Sci. & Tech. 8, 262 (1971).

92. P.H. DAWSON, N.R. WHETTEN, Advances in electronics and electron physics, 27 (1970), p. 59.

93. A. PERY-THORNE, W.B.S. CARTON, Proc. Phys. Soc. London, 275, 833 (1960).

94. R.P. MADDEN, K. CODLING, J. Opt. Soc. Am, 54, 260 (1964).

95. A.P. MADDEN, K. CODLING, Phys. Rev. Letters, 10, 516 (1963).

96. R.P. MADDEN, D.L. EDERER, K. CODLING, Phys. Rev. 177, 136 (1969).

97. R.P. MADDEN, K. CODLING, Astrophy. J. 141, 364 (1965).

98. K. CODLING, R.P. MADDEN, JF. Applied Phys., 36, 380 (1965).

99. K. CODLING, R.P. MADDEN, JF Applied Optics, 4, 1431 (1965).

100. K. CODLING, R.P. MADDEN, The J. Chem. Phys. 42, 1935 (1965).

101. K. CODLING, R.P. MADDEN, D.L. EDERER, Phys. Rev. 155, 26 (1967).

102. D.L. EDERER, Phys. Rev. Letters 13, 760 (1964).

103. G.L. WEISSLER, V.A.R. SAEGER, K. OGAWA, L.R. COOK, J. Opt. Soc. Am. 49, 338 (1959).

104. C.A. McDOWELL, Recent developments in mass spectroscopy, Kyoto (Japon) 1970, p. 854. (University Park Press).

105. D.W. TURNER, M.I. Al-JABOMY, J. Chem. Phys. 37, 3007 (1962).

106. D.W. TURNER, D.P. MAY, J. Chem. Phys. 45, 471 (1966).

107. C. BAKER, D.W. TURNER, Proc. Roy. Soc. A308, 19 (1968).

108. D.W. TURNER, Proc. Royal, Soc. A307, 15(1968).

109. D.C. FROST, C.A. McDOWELL, D.A. VROOM, Phys. Rev. Letters 15, 612 (1965).

110. D.C. FROST, C.A. McDOWELL, D.A. VROOM, Proc. Roy. Soc. A296, 566 (1967).

111. D.C. FROST, C.A. McDOWELL, D.A. VROOM, Chem. Phys. Letters, 1, 93 (1967).

112. TRINH-HIEU-DUC, Analyseur magnétique à compensation, Thèse de maîtrise, Université Laval, 1970.

113. W.E. KAUPPILA, W.R. OTT, W.L. FITE, Phys. Rev. A, 1, 1099 (1970).

114. W.R. OTT, W.E. KAUPPILA, W.L. FITE, Phys. Rev. A, 1, 1089 (1970).

115. G.J. SCHULZ, Phys. Rev. 112, 150 (1958).

116. G.J. SCHULZ, Phys. Rev. 125, 229 (1962).

117. E.N. LASSETTRE, A.S. BERMAN, S.M. SILVERMAN, M.E. KRASNOW, J. Chem. Phys. 40, 1232 (1964).

118. J. PERESSE, A. LE NADAN, F. GELEBART, C.R. Acad. Sc. Paris, 270B, 1057 (1970).

119. H. EHRHARDT, Recent developments in mass spectroscopy. Kyoto (Japon) 1970, p. 860 (University Park Press).

120. W. MELHORN, Z. Physik 187, 21 (1965).

121. M.E. RUDD, T. JORGENSEN Jr, Phys. Rev. 131, 666 (1963).

122. R.K. CURRAU, J. Chem. Phys. 38, 789 (1963).

123. C.E. BRION, C.R. EATON, J. Mass Spectr. Ion Phys. 1, 102 (1968).

124. R.M. O'MALLEY, K.R. JENNINGS, J. Mass Spectr. Ion Phys. 2A, 1(1969).

125. G. SINOU, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Brest, 1969.

126. C. PAQUET, Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, 1971.

127. P. MARMET, Rev. Sci. Instr. 39, 1932 (1968).

128. J.S. ALLEN, Rev. Sc. Instr. 18, 739, (1947) .

129. P. MARCHAND, C. PAQUET et P. MARMET, Rev. Sc. Instr. 37, 1702,(1966) .

130. J.S. CLEAVER and P.N. FIVEASH, Vacuum 20, 49 (1970) .

131. P.M. BECKER, J.S. DAHLER, Phys. Rev. 136, A73 (1964).

132. U. FANO, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).

133. U. FANO, J.W. COOPER, Phys. Rev. 137, A1364 (1965).

134. P.G. BURKE, D.D. MCVICAR, Proc. Phys. Soc. 86, 989 (1965) .

135. N. ODA, F. NISHIMURA, S. TAHIRA, Phys. Rev. Letters 24, 42 (1970) .

136. P.G. BURKE, Advances in atomic and molecular physics, ed. by D.R. Bates and I. Estermann (N.Y., Academic Pr., 1968) Vol. 4. p. 209.

137. I. ELIEZER, Y.K. PAN, Theoret. Chim. Acta (Berl) 16, 63 (1970) .

138. P.L. ALTICK, E. N. MOORE, Phys. Rev. Letters, 15, 100 (1965) .

139. L. LIPSKY, A. RUSSEK, Phys. Rev. 142, 59 (1966) .

140. T.F. O'MALLEY, S. GELTMANN, Phys. Rev. 137, A1344 (1965) .

141. M.E. RUDD, T. JORGENSEN, D.J. VOLZ, Phys. Rev. 151, 28 (1966) .

142. G. GERBER, A. MORGENSTERN, A. NINHAUS, Phys. Rev. Letters, 23, 511 (1969) .

143. G.N.OGURTSOV, I.P. FLAKS, S.V. AVAKYAN, Soviet Phys. JETP. 30, 16 (1970) .

144. J.A.R. SAMSON, dans Advances in atomic and molecular physics, ed. by D.R. Bates and I. Estermann (N.Y. Academic Pr.)

145. D. COSTER, J.H. VAN DER TUNK, Z. Physik 37, 367 (1926) .

146. L.G. PARRATT, Phys. Rev. 56, 295 (1939) .

147. C.E. MOORE, Natl Bur. Std. (US) circ 476 Vol. 1 (1949), Vol. 2 (1952) Vol. 3 (1958) .

148. T. BERGMARK (and others). 1969. Institute of Physics, Uppsala University, Report N° 589.

VU :

Le President de la These

VU :

Le Directeur de These

VU et APPROUVE

RENNES, le

Le Directeur de l' U.E.R.

VU et PERMIS D'IMPRIMER

RENNES , le

Le PRESIDENT de l'Université de RENNES ,

C. CHAMPAUD.